NEUE FOLGE · BAND 136 · HEFT 9–10

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

GEGRÜNDET VON OTTO LINNÉ ERDMANN

FORTGESETZT VON HERMANN KOLBE UND E. v. MEYER

HERAUSGEGEBEN VON

J. BREDT, A. DARAPSKY
K. ELBS, H. MEERWEIN, P. PFEIFFER
B. RASSOW

GESCHÄFTSFÜHRENDER HERAUSGEBER

Prof. Dr. B. RASSOW, LEIPZIG

LEIPZIG

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH

SALOMONSTRASSE 18b

Bestellungen auf das „Journal" werden von allen Buchhandlungen und von der Verlagsbuchhandlung angenommen. Der Abonnementspreis beträgt pro Band (12 Hefte) im In- und Auslande Rm. 15.— zuzügl. Porto bei direkter Zusendung für das Inland Rm. —.60, für das Ausland Rm. 70.—

Inhalt

Seite

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Technischen Hochschule Braunschweig

F. Krauss und Käthe Berge: Über die Edersche Lösung . . . 257

Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Deutschen Technischen Hochschule in Brünn

Hans Freytag und Franz Hlučka: Einwirkung ultravioletter Strahlen auf Pyridin. III. Mitteilung: Über Photopyridinbildung im Spektrum. Mit 3 Figuren 288

Mitteilungen aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn

W. Dilthey und W. Schommer: Beitrag zur Kenntnis der Farbe der arylierten Cyclopentadienone. (Heteropolare, XX) 293

P. Pfeiffer und W. Goyert: Über die Molekulargröße fettartiger Substanzen 299

Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Heidelberg

R. Stollé und O. Roser: Über Säureabkömmlinge des Aminotetrazols 314

Wiederabdruck der im Journal für praktische Chemie veröffentlichten Abhandlungen ohne vorherige Genehmigung ist nicht gestattet.

Für die Aufnahme von Dissertationen gelten besondere Bedingungen, die vom Verlag bekanntgegeben werden.

Manuskripte sind zu senden an den
Verlag von Johann Ambrosius Barth, Leipzig C 1, Salomonstr. 18b

Journal für praktische Chemie

N. F. Band 136, Heft 9—10 März 1933

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Technischen Hochschule Braunschweig

Über die Edersche Lösung

Von F. Krauss und Käthe Berge*)

(Eingegangen am 23. Januar 1933)

Inhaltsverzeichnis

Theoretischer Teil: Einleitung. — I. Der Einfluß von Wärme und von ultraviolettem Licht auf Lösungen von Oxalsäure, Oxalaten und Quecksilber(II)-chlorid. 1. Literatur. 2. Eigene Versuche. — II. Die Reaktion zwischen Lösungen von Oxalsäure und von Quecksilber(II)-chlorid beim Erwärmen in Gegenwart von anderen Stoffen. 1. Literatur. 2. Eigene Versuche. — III. Die Edersche Lösung. 1. Literatur. 2. Eigene Versuche. 3. Folgerungen. — IV. Diskussion über den Reaktionsmechanismus der Ederschen Lösung. — V. Zusammenfassung. VI. Literatur.

Einleitung

Im Jahre 1879 hat Eder[1]) vorgeschlagen, als „Aktinometer" eine Lösung zu verwenden, die Quecksilber(II)-chlorid und Ammoniumoxalat enthält. Als Maß der zugeführten Lichtenergie sollte entweder die Menge des sich bei der Bestrahlung entwickelnden Kohlendioxyds oder des ausfallenden Kalomels dienen.

Die Ansichten über die Wirkungsweise der Ederschen Lösung gehen weit auseinander, ebenso wie die Angaben über das Verhalten der beteiligten Verbindungen im Zusammenhange hiermit. Als Beitrag zur Klärung der noch offenen Fragen haben wir die im folgenden beschriebenen Versuche ausgeführt und zwar wurden zunächst die Bestandteile der Ederschen Lösung und dann diese selbst auf ihr Verhalten gegen Wärme und Licht untersucht.

*) Aus der gleichnamigen Dissertation von Käthe Berge, Braunschweig 1932.

I. Der Einfluß von Wärme und von ultraviolettem Licht auf Lösungen von Oxalsäure, Oxalaten und Quecksilber (II)-chlorid

1. Literatur

Nach den ältesten Angaben zersetzt sich wasserfreie Oxalsäure beim Erhitzen, wie Lorin[2]), Gay-Lussac[3]), Thurner[4]), Berthelot[5]) und andere angeben, in Kohlendioxyd, Kohlenoxyd und Wasser. Das Entstehen von Kohlenoxyd und Wasser ist hierbei nach Lorin auf Ameisensäure zurückzuführen, die zunächst primär entsteht.

Eine gesättigte Lösung von Oxalsäure dagegen beginnt nach Lamouroux[6]) schon bei 66° sich unter CO_2-Entwicklung zu zersetzen. Bei 100° hat Carles[7]) beobachtet, daß ein hindurchgeleitetes indifferentes Gas Kohlendioxyd und Ameisensäure enthielt.

Eine verdünnte wäßrige Oxalsäurelösung, der Uranverbindungen zugegeben sind, zersetzt sich nicht im Dunkeln, selbst beim Erhitzen auf 100° nicht, wohl aber im Licht, sogar in der Kälte unter Bildung von CO_2, CO und Ameisensäure, wie Nièpce de Saint-Victor[8]), Corvisart[9]), Seekamp[10]), Fay[11]) und Bacon[12]) angeben.

Den eben aufgeführten grundlegenden Arbeiten folgen eine große Anzahl anderer mit widersprechenden Angaben.*)

2. Eigene Versuche

Um eine sichere Grundlage zu gewinnen, ist die Arbeit damit begonnen worden, die für die Untersuchung in Frage kommenden Salze einzeln zu behandeln. Zunächst wurden Lösungen von Oxalsäure, Ammoniumoxalat und Sublimat mit einer Eintauch-Quecksilberlampe von W. C. Heraeus, Hanau a. Main, belichtet. Die Lampe wurde in die zu untersuchende Lösung eingetaucht in der Weise, wie es kürzlich von Krauss und Bruchhaus[13]) beschrieben worden ist, jedoch zunächst ohne Sauerstoff oder Wasserstoff durch die Lösung zu leiten.

---

*) Mit Rücksicht auf den zur Verfügung stehenden Raum mußte auf eine eingehende Besprechung der Literatur verzichtet werden. Näheres siehe in der gleichnamigen Dissertation von Käthe Berge, Braunschweig 1932.

Die Versuche wurden sowohl in konzentrierterer als auch in verdünnter Lösung ausgeführt. Belichtet wurde jedesmal 6 Stunden und dann die Lösung auf Zersetzungsprodukte wie Ameisensäure, Wasserstoffperoxyd, Kohlenoxyd und Kohlensäure, bzw. Kalomel geprüft.

Bei der Belichtung reiner Oxalsäurelösung konnte weder ein Verlust an Oxalsäure noch die Bildung von Kohlensäure nachgewiesen werden.

Die Ausführung der Bestimmungen wurde hier wie später in folgender Weise vorgenommen: Durch das Belichtungsgefäß wurde während der Versuchsdauer Stickstoff geleitet, um die etwa sich bildenden gasförmigen Zersetzungsprodukte aus dem Reaktionsgemisch zu entfernen. Da es sich hierbei um CO_2 und CO handeln konnte, wurde dem Belichtungsgefäß ein Kaliapparat und ein Gefäß mit Palladiumchlorür angeschlossen.

Bei der zweiten Reihe der Belichtungen wurde der Oxalsäurelösung ein Tropfen einer 5%igen Eisen(III)-chloridlösung zugesetzt und nun im Kaliapparat Kohlensäure und ein deren Menge entsprechender Verlust an Oxalsäure gefunden. Bei Zusatz eines Tropfens einer kalt gesättigten Lösung von Eisen(II)-sulfat ergab sich die gleiche Reaktion, nur in geringerem Maße.

Bei den beschriebenen Versuchen stimmten die Mengen des sich bildenden Kohlendioxydes mit dem Verlust an Oxalsäure gut überein, doch wechselten die Ergebnisse bei jeder Belichtung, trotz aller Bemühungen die Versuchsbedingungen, vor allem Temperatur, die Zeit der Belichtung und die Menge des zugesetzten Eisensalzes konstant zu halten. Diese Erscheinung zeigte sich bei allen Versuchen, sowohl bei der Oxalsäure als auch beim Ammoniumoxalat und der Ederschen Lösung und dürfte wohl auf katalytische Einflüsse zurückzuführen sein.

In gleicher Weise wurden die Versuche mit einer Lösung von Ammoniumoxalat ausgeführt.

Die Versuche verliefen im ganzen ähnlich wie bei der Oxalsäure. Ameisensäure und Wasserstoffperoxyd konnten nicht nachgewiesen werden. Nur zeigte sich hier gegenüber der Oxalsäure insofern ein Unterschied, als auch bei der Belichtung der reinen Ammoniumoxalatlösung geringe Mengen

von Kohlensäure gefunden wurden, die bei Zusatz von Eisensalzen erheblich stärker in Erscheinung traten.

Die Titration ergab schon bei der Lösung ohne Eisensalzzusatz eine geringe Abnahme des Oxalsäuregehalts nach der Belichtung. Dementsprechend war Kohlensäure im Kaliapparat nachweisbar.

Bei der Versuchsreihe mit einem Tropfen einer 5%igen Lösung von Eisen(III)-salz wurde dasselbe Resultat in erheblich verstärktem Maße erhalten, während die Wirkung von Eisen(II)-salz auf die Zersetzung des Ammoniumoxalats im Licht merklich schwächer war, ebenso wie bei der Oxalsäure.

Die Ergebnisse dieser Versuche mit Ammoniumoxalatlösung zeigen, daß auch die reine Lösung nicht unempfindlich gegen Belichtung ist im Gegensatz zur Oxalsäure, sondern schon merklich davon verändert wird, ohne jedoch nachweisbare Zersetzungsprodukte wie Ameisensäure oder Wasserstoffperoxyd zu liefern. Es wurde nur Kohlendioxyd gefunden.

Um festzustellen, ob bei der Belichtung einer Lösung von Ammoniumoxalat eine Oxydation eintritt oder ein Zerfall stattfindet, haben wir den Versuch mit Ammoniumoxalat unter möglichstem Ausschluß von Sauerstoff wiederholt. Es zeigte sich, daß nun der Verlust an Oxalat und die Menge der gefundenen Kohlensäure auf ein Minimum zurückgingen, so daß angenommen werden muß, daß Oxydation durch den Luftsauerstoff auch Ursache derjenigen Reaktionen ist, bei denen kein Oxydationsmittel zugesetzt wird.

Nach den Anschauungen von Oberhauser[14]) wird die reduzierende Wirkung der Oxalate und Oxalsäure auf Sublimat durch „Aktivierung", die auch nach Entfernung der Erregungsquelle noch anhalten soll, hervorgerufen. Zur Nachprüfung wurde zu einer Ammoniumoxalatlösung nach beendigter Belichtung etwas Sublimatlösung hinzugefügt.

In analoger Weise wurde dann eine kurz zuvor belichtete Sublimatlösung mit Ammoniumoxalatlösung versetzt, um zu prüfen, ob bei der Sublimatlösung eine nach Beendigung der Belichtung anhaltende Wirkung festzustellen sei. In keinem Falle zeigte sich ein Niederschlag von Kalomel.

Nachdem das Verhalten von Oxalsäure und Ammoniumoxalat im ultravioletten Licht festgestellt worden war, wurde

dessen Einfluß auf Sublimat geprüft. Diese Versuche sind nur qualitativ durchgeführt worden, da es ja in diesem Falle nur auf das Ausfallen von Kalomel ankam, eine Veränderung im Licht also auch qualitativ schon gut zu verfolgen war. Zuerst wurde eine reine Sublimatlösung belichtet. Nach 10 Stunden war die Lösung noch völlig klar, es hatte sich also kein Kalomel gebildet. Setzte man jedoch zu der Lösung vor dem Belichten Eisen(II)-sulfatlösung hinzu, so trat ein schwacher Niederschlag auf, der sich bei der Analyse als Kalomel erwies; gleichzeitig war die Bildung geringer Mengen Wasserstoffperoxyd festzustellen.

Um nachzuprüfen, ob das bei Zusatz von Eisensalz auftretende Wasserstoffperoxyd in der Sublimatlösung bei der Belichtung nur als Nebenprodukt auftritt oder ob es an der Bildung des Kalomels unmittelbar beteiligt ist, wurde eine Sublimatlösung unter Zusatz von Wasserstoffperoxyd belichtet. Die Lösung blieb klar; das Wasserstoffperoxyd ist also ohne Einfluß auf die Reaktion.

In Fortführung der Versuche von Krauss und Bruchhaus[13]), die Lösungen von Ruthenium, Molybdän und Wolfram durch Belichten mit einer Eintauchlampe von Heraeus bei gleichzeitigem Durchleiten von Wasserstoff reduzierten, wurde mit einer Lösung von Sublimat ebenso verfahren.

Es zeigte sich, daß auch in diesem Falle Reduktion eintrat, erkennbar an dem Auftreten von Kalomel.

Die vorstehend beschriebenen Belichtungsversuche von Sublimatlösung haben also gezeigt, daß reine Sublimatlösung durch die Einwirkung ultravioletter Strahlen nicht verändert wird. Eine Trübung trat allerdings bei Anwesenheit von Eisensalzen auf, auch wenn diese nur in Spuren vorhanden waren. Dies legt die Vermutung nahe, daß Pougnet[15]), der im Gegensatz zu den aufgeführten Ergebnissen die Zersetzung einer Sublimatlösung im ultraviolettem Licht beobachtet hat, zu seinen Versuchen ein Präparat verwandt hat, das nicht frei von Verunreinigungen war, die eine Ausfällung von Kalomel bewirkten. Hingewiesen sei in diesem Zusammenhange auf die Rolle der Gefäßwand, auf die Bodenstein[16]) aufmerksam macht.

Zusammenfassend ergibt sich, daß bei Belichtung einer Lösung von reiner Oxalsäure keine Zersetzung auftritt, jedoch bei Zusatz von Eisensalzen ohne Ausschluß der Luft eine merkliche Bildung von CO_2 erfolgt. Bei Ammoniumoxalat tritt schon ohne Zusatz von Eisensalzen Zersetzung ein, bei der die Bildung von CO_2 nachgewiesen werden konnte. Hier zeigt sich bereits ein Unterschied in dem Verhalten der Lösungen von Ammoniumoxalat und Oxalsäure. Bei Anwesenheit von Eisensalzen verstärkt sich die Zersetzung der Ammoniumoxalatlösung; bei Luftabschluß jedoch zeigt sich eine solche bei Verwendung reinen Ammoniumoxalates nicht.

Bei der Belichtung einer reinen Sublimatlösung wurde keine Reaktion beobachtet.

Zum Schluß muß noch über den Einfluß der Wärme auf die Komponenten der Ederschen Lösung berichtet werden.

Die Versuche ergaben, daß beim Kochen von Lösungen von Quecksilber(II)-chlorid und Oxalsäure keine Reaktion zu beobachten ist, beim Kochen von Ammoniumoxalat jedoch Ameisensäure entsteht und daher Reduktion des Sublimats eintritt. Bei Verwendung von Natriumoxalat tritt die Reaktion ebenfalls ein, aber schwächer und beim Kaliumoxalat nicht.

Aus den beschriebenen Belichtungsversuchen mit Oxalsäure und Ammoniumoxalat lassen sich Schlüsse ziehen auf den Verlauf der eintretenden Reaktionen, der noch kurz diskutiert werden soll.

Es gibt zwei Möglichkeiten: Entweder es tritt ein reiner Zerfall der Oxalsäure ein oder eine Oxydation der Oxalsäure, bzw. deren Zerfallsprodukte durch anwesenden Sauerstoff.

Im ersteren Falle kann sich entweder Kohlendioxyd und Ameisensäure bilden im Sinne der Gleichung

$$\begin{matrix}\mathrm{COOH}\\ |\\ \mathrm{COOH}\end{matrix} \longrightarrow \mathrm{CO_2} + \mathrm{HCOOH}$$

oder aber Wasserstoff und Kohlendioxyd.

Der reine Zerfall in Kohlendioxyd und Ameisensäure muß von vornherein ausscheiden, da einerseits die Ameisensäure bei den Versuchen nicht nachgewiesen werden konnte und andererseits festgestellt wurde, daß der Verlust an Oxalsäure der aufgefundenen Menge CO_2 entsprach.

Es bleiben für die Diskussion also bestehen: Die Zerlegung der Oxalsäure in H_2 und CO_2 oder deren Oxydation, oder auch zunächst Zerfall in CO_2 und HCOOH und dann Oxydation der letzteren.

Die Versuche brachten die Entscheidung zugunsten der Oxydation, denn es zeigte sich, daß bei sorgfältigem Fernhalten von Sauerstoff die Bildung von CO_2 auf ein Minimum zurückging.

Was den Gang der Reaktion anbetrifft, so wird unter gewöhnlichen Bedingungen zunächst ein Zerfall in Ameisensäure und CO_2 eintreten und dann Oxydation der letzteren. Hierfür spricht, daß bei Anwesenheit von Sublimat beim Belichten Kalomel ausfällt. Eine weitere Diskussion über diese Frage findet sich in Abschn. IV.

II. Die Reaktion zwischen Lösungen von Oxalsäure und von Quecksilber(II)-chlorid beim Erwärmen in Gegenwart von anderen Stoffen

1. Literatur

Ehe die Edersche Lösung als solche behandelt werden soll und die Möglichkeit bzw. Unmöglichkeit, mit ihr Lichtquanten zu messen, ist es notwendig, Erscheinungen zu untersuchen, die auftreten, wenn eine wäßrige Lösung, die Oxalsäure und Sublimat enthält, bei Gegenwart von verschiedenen Salzen erwärmt wird, Erscheinungen, die besonders von Dhar und Oberhauser untersucht worden sind.

Nach den Versuchen von Dhar[17]) und seinen Mitarbeitern tritt beim Kochen einer wäßrigen Lösung, die gleichzeitig Oxalsäure und Sublimat enthält, keine Reaktion ein, jedoch dann, wenn im Sonnenlicht gearbeitet oder eine geringe Menge Kaliumpermanganat, Mangan(IV)-oxyd, Kaliumnitrit, Wasserstoffperoxyd, Cer(IV)-salze usw. hinzugesetzt wird. Es tritt dann nach den Angaben von Dhar durch eine „Aktivierung" der Oxalsäure die Reaktion

$$2\,HgCl_2 + C_2O_4H_2 = 2\,HgCl + 2\,HCl + 2\,CO_2$$

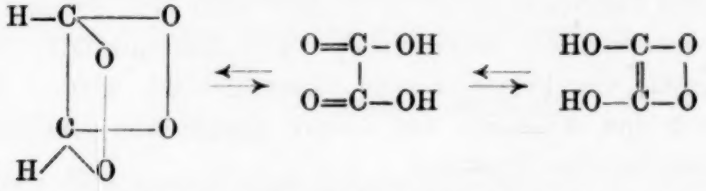
die also verbunden ist mit einer Zersetzung der Oxalsäure unter Bildung von Kohlendioxyd, ein. Im Gegensatz zu Winter[18]), der die Lichtempfindlichkeit des Lösungsgemenges von Oxalat bzw. Oxalsäure und Sublimat auf die katalytische

Wirkung von Spuren von Eisen zurückführt, nimmt Dhar[19]) an, daß das Eisen(II)-salz in Gegenwart eines Oxalates das Quecksilber(II)-chlorid reduziert und zu gleicher Zeit die reduzierende Kraft des Oxalates „aktiviert".

In neuerer Zeit glauben Mukerji und Dhar[20]) eine Bestätigung ihrer Annahmen des Auftretens von „aktiven" Molekeln der Oxalsäure darin zu finden, daß sie bei verschiedenen Reaktionen „Nachwirkungen" feststellen.

In einem Vortrage vor der Faraday-Society berichtet Dhar[21]) über die Reaktion zwischen Quecksilber(II)-chlorid und Oxalsäure bei Gegenwart von wenig $KMnO_4$, die er auf Ionisation bei der exothermen Reaktion zurückführt.

Auch Oberhauser[22]) nimmt in gemeinsam mit Hensinger und Schormüller ausgeführten Arbeiten beim Kochen von Oxalsäure und Sublimat mit Kaliumpermanganat, Eisen(II)-salzen oder Persulfat in Lösung die Bildung von „aktiver" Oxalsäure an. Er glaubt deren Existenz als bewiesen ansehen zu können, weil auf Zugabe von Sublimat Reduktion zu Kalomel eintritt. Im Gegensatz zu Dhar, dessen Arbeiten über dieses Gebiet ihm wohl nicht bekannt gewesen sind, da er sie nicht erwähnt, ist Oberhauser der Ansicht, daß bei der Reaktion der „aktiven" Oxalsäure diese nicht zersetzt wird, also im Reaktionsgemenge vor und nach der Reduktion des Quecksilber(II)-chlorids in derselben Menge vorhanden sei. Auch er stellte Nachwirkungen fest. Als dritter wäre Tschitschibabin[23]) zu nennen, der auf Grund rein theoretischer Erwägungen die Möglichkeit einer tautomeren Umlagerung der Oxalsäure in Betracht gezogen hat nach dem Schema



Die von Oberhauser beobachtete starke reduzierende Eigenschaft der „aktivierten" Oxalsäure erklärt Tschitschibabin dadurch, daß ungesättigte C-Atome und H-Atome anwesend seien, ohne allerdings experimentelle Unterlagen zu bringen.

Den Versuchen von Dhar, Oberhauser und Tschitschibabin gegenüber konnten F. Krauss und Bruchhaus[24]) zeigen, daß die Reduktion des Sublimats durch Oxalsäure bei Verwendung von Kaliumpermanganat als Zugabe durch das Auftreten von Ameisensäure hervorgerufen wird.

2. Eigene Versuche

In der vorliegenden Arbeit haben wir die Angaben von F. Krauss und Bruchhaus noch einmal nachgeprüft und dann die Untersuchung auf die anderen von Oberhauser angegebenen Reaktionen ausgedehnt, und zwar auf die Einwirkung von Eisen(II)-salzen auf Oxalsäure in Gegenwart von Sauerstoff, auf die Einwirkung von Persulfat auf Oxalsäure und auf die Einwirkung des elektrischen Stromes auf Oxalate in schwach saurer Lösung.

Zu diesem Zwecke haben wir zuerst die einzelnen Versuche von Oberhauser genau wiederholt und dann die Reaktionsbedingungen geändert. Nach jedem Versuch wurde auf das Vorhandensein von Ameisensäure geprüft.

Unter den von Oberhauser untersuchten Reaktionen dürfte die Oxydation der Oxalsäure mit Kaliumpermanganat am interessantesten und wichtigsten sein. Mit der Nachprüfung dieser Versuche wurde darum begonnen.

Oxalsäure wurde in steigender Konzentration mit einer Lösung von Kaliumpermanganat versetzt. Zu dem Gemenge wurde eine Lösung von Quecksilber(II)-chlorid gegeben und erwärmt; es fiel entsprechend dem Befund von Oberhauser Kalomel aus.

Um die Annahme von Oberhauser, daß auf Grund dieser Reaktion die Existenz einer „aktiven Oxalsäure“ bewiesen sei, zu widerlegen, mußte die Ameisensäure aus dem Reaktionsgemenge isoliert werden. Zu diesem Zwecke haben wir bei den weiteren Versuchen das Sublimat fortgelassen, die Lösung erhitzt und dann einige Kubikzentimeter überdestilliert. Das Destillat wurde mit Natronlauge fast neutralisiert und eingedampft. Der Rückstand erwies sich als reines Natriumformiat, ebenfalls in Bestätigung der Angaben von Krauss und Bruchhaus.

Für den Nachweis der Ameisensäure bewährte sich die Methode von Krauss und Tampke[25]) mit Resorcin und konz. Schwefelsäure. Sowohl im ursprünglichen Reaktionsgemenge wie im Destillat konnte auf diese Weise Ameisensäure festgestellt werden. Im Einzelnen wurde so verfahren, daß zu jedem Destillationsversuch ein Parallelversuch mit gleicher Konzentration unter Hinzugabe von Sublimat ausgeführt wurde, um festzustellen, ob bei den jeweiligen Konzentrationen auch die von Oberhauser beobachtete Reduktionserscheinung eintrat. In jedem Falle, in dem die Reduktion eintrat, sich also nach Oberhausers Ansicht „aktivierte" Oxalsäure gebildet haben sollte, wurde im Parallelversuch Ameisensäure gefunden.

Die Reduktionserscheinung und der Nachweis der Ameisensäure waren nicht an bestimmte Konzentrationen gebunden, weder der Oxalsäure noch des Kaliumpermanganates. Sowohl die Oxalsäurekonzentration wie die Kaliumpermanganatkonzentration im Reaktionsgemisch konnten in weiten Grenzen geändert werden, ohne daß eine qualitative Änderung eintrat, nur mußte Oxalsäure im Überschuß vorhanden sein. Bei hohen Konzentrationen traten allerdings insofern Schwierigkeiten ein, als eine zu hohe Oxalsäurekonzentration Bildung von Manganoxalat und eine zu hohe Kaliumpermanganatkonzentration Braunsteinabscheidung ergab. Am günstigsten verliefen die Reaktionen in verdünnten Lösungen.

Es lag nun nahe, zu untersuchen, ob und wieweit die Bildung der Ameisensäure die übliche Titration der Oxalsäure mit Permanganat beeinflußt.

In der ersten Veröffentlichung geben Oberhauser und Hensinger[22]) an, daß die Reduktion von Sublimat bei der Oxydation der Oxalsäure mit Kaliumpermanganat durch eine geringe $H^{\cdot}$-Konzentration begünstigt wird, daß aber eine zu starke Säurekonzentration vermieden werden müsse, da sich sonst kein Kalomel bilde. Diese Angaben bestätigten sich bei folgenden Versuchen: Es wurde eine Oxalsäure bestimmter Konzentration mit Kaliumpermanganat titriert ohne Zusatz von Schwefelsäure, in schwach saurer Lösung und in stark schwefelsaurer Lösung.

In allen drei Fällen wurden je zwei Versuchsreihen ausgeführt, einmal wurde Sublimat vor dem Kaliumpermanganat zugesetzt, das andere Mal nachher.

Ohne Säurezusatz trat vor Beendigung der Titration Abscheidung von Braunstein ein. Die bis zu diesem Punkte erforderliche Menge Kaliumpermanganat war unabhängig davon, ob das Sublimat vor oder nach dem Kaliumpermanganat zugegeben wurde. Im letzteren Falle ergab sich eine geringere Kalomelabscheidung.

In der schwach schwefelsauren Lösung war mehr Kaliumpermanganat notwendig, wenn das Sublimat erst nachher zugesetzt wurde, als wenn der Zusatz bereits vorher erfolgte. Wir haben nun bereits gezeigt, daß sich bei den vorliegenden Versuchsbedingungen Ameisensäure bildet. Damit findet die beobachtete Erscheinung eine zwanglose Erklärung: Wird das Sublimat vor dem Kaliumpermanganat zugesetzt, so wird die gebildete Ameisensäure durch Sublimat oxydiert; dementsprechend muß in diesem Falle weniger Kaliumpermanganat verbraucht werden.

In stark saurer Lösung war die Menge des verbrauchten Kaliumpermanganats unabhängig davon, ob das Sublimat vor oder nach der Titration zugesetzt wurde. In stark schwefelsaurer Lösung unterbleibt die Bildung der Ameisensäure, so daß ein Sublimatzusatz vor der Titration ohne Einfluß ist. Ähnlichen Beobachtungen entstammen wohl die Vorschriften für die Titrationen von Oxalsäure mit Kaliumpermanganat, ohne daß damals an die Möglichkeit einer Bildung von Ameisensäure gedacht wurde.*)

Es zeigt sich also, daß bei den z. B. von Treadwell für die Titration geforderten Schwefelsäurekonzentrationen keinerlei Reduktionserscheinungen zu beobachten und daher beim Einhalten dieser Vorschriften Störungen durch Ameisensäure nicht zu erwarten sind. Es ergab sich übrigens, daß schon weniger als die Hälfte der angegebenen Säuremenge genügt.

Im Anschluß hieran haben wir die anderen von Oberhauser angeführten Reaktionen untersucht, und zwar zuerst

*) Literaturangaben über die Reaktion zwischen Oxalsäure und Kaliumpermanganat finden sich in der Dissertation von Käthe Berge, a. a. O.

die zwischen Eisensalzen und Oxalsäure. Oberhauser und Schormüller[22]) geben an, daß die „Aktivierung" der Oxalsäure auch hervorgerufen wird durch Einwirkung von Eisen(II)-salzen auf Oxalsäure, aber nur in Gegenwart von Sauerstoff. Es genügt schon nach den Angaben der Genannten die Anwesenheit des Luftsauerstoffs; intensiver geht die Reduktion von Sublimat zu Kalomel vor sich, wenn der Oxalsäure–Eisen(II)-salzlösung 1 cm^3 Wasserstoffperoxyd zugesetzt wird.

Zur Nachprüfung wurden Oxalsäurelösungen verschiedener Konzentrationen mit gleichen Mengen Eisen(II)-salz versetzt. In einer anderen Versuchsreihe wurden immer gleiche Konzentrationen von Oxalsäure mit steigender Menge Eisen(II)-salz zur Reaktion gebracht. Einige Kubikzentimeter des Reaktionsgemisches wurden überdestilliert und das saure Destillat mit Natronlauge titriert. Der Verbrauch an Natronlauge stieg sowohl bei wachsender $Fe^{\cdot\cdot}$-Konzentration als auch bei steigender Oxalsäurekonzentration anfangs an, nahm dann aber wieder ab. Auch in diesem Falle haben wir wieder zu jedem Versuch einen Kontrollversuch bei gleichen Konzentrationen mit Sublimat angestellt, um zu ermitteln, ob die Reduktionserscheinungen eintreten. Sie konnten in jedem Falle festgestellt werden. Die Ameisensäure wurde auch hier wieder durch die Probe mit Resorcin und konz. Schwefelsäure nachgewiesen, doch traten bei diesen Versuchen noch infolge der Anwesenheit von Eisensalzen besondere Schwierigkeiten hinzu, auf die später eingegangen werden soll.

Wie Oberhauser und Mitarbeiter schon angegeben haben, geht die Reduktion des Sublimats nicht im Strom eines inerten Gases, wie Stickstoff oder Kohlendioxyd vor sich, wohl aber im Luft- oder Sauerstoffstrom, und besonders bei Zusatz von Wasserstoffperoxyd. Diese Angabe konnte bestätigt und weiter festgestellt werden, daß bei der Destillation im Stickstoffstrom auch das Destillat keinerlei sauren Charakter zeigte, sondern bei der Titration mit Natronlauge schon der erste Tropfen den Umschlag brachte. Im Reaktionsgemisch war auch keine Ameisensäure mit Resorcin und konz. Schwefelsäure nachweisbar gewesen. Anders lagen die Verhältnisse bei Zutritt von Luft oder eines Stoffes, der Sauerstoff abgibt, wie Wasserstoffperoxyd. Bei Erhitzen der Lösung unter Luftzutritt zeigten sich nur geringe Reduktionserscheinungen. Die Ameisensäure ließ sich wohl im

Reaktionsgemisch mit Resorcin und konz. Schwefelsäure nachweisen, aber im Destillat war infolge der starken Verdünnung nur noch eine Spur vorhanden. Auch der Versuch, durch überhitzten Wasserdampf größere Mengen in das Destillat überzutreiben, blieb erfolglos.

Wurden dem Reaktionsgemisch aber einige Kubikzentimeter Wasserstoffperoxyd zugesetzt, so trat die Reduktion in erhöhtem Maße ein und auch die Bildung der Ameisensäure. Bei diesen Versuchen zeigten sich beim Nachweis der Ameisensäure neue Schwierigkeiten, und zwar durch das Wasserstoffperoxyd. Wenn das Reaktionsgemisch mäßig erhitzt wurde, konnte die Ameisensäure in diesem mit Resorcin und konz. Schwefelsäure noch nachgewiesen werden. Wurde das Reaktionsgemisch aber zum Sieden erhitzt und einige Kubikzentimeter abdestilliert, so war die Ameisensäure sowohl in der Lösung als auch im Destillat nicht mehr nachweisbar. Da das Destillat aber auch in diesem Falle sauer reagierte, wurde es wieder mit Natronlauge neutralisiert und eingedampft. Aus etwa 40—50 Destillationen erhielt man einige Milligramme eines Salzes, das sich als reines Natriumcarbonat bei der Analyse erwies. Das Destillat enthielt vor dem Eindampfen außerdem noch Wasserstoffperoxyd. Das Wasserstoffperoxyd zeigt sich durch das Auftreten eines braunen Ringes bei der Probe mit Resorcin und konz. Schwefelsäure an. Bei gleichzeitiger Anwesenheit von Ameisensäure entsteht der orangefarbene Ring der Ameisensäure unter dem braunen.

Oberhauser gibt weiter an, daß bei Gegenwart von Eisen(III)-salzen die „Aktivierung“ durch Eisen(II)-salz unterbleibt. Diese Angaben stimmen mit den Beobachtungen überein, daß in Gegenwart von Eisen(III)-salzen keine Reduktion des Sublimats zu Kalomel eintritt. Es gelang auch niemals, bei Anwesenheit von Eisen(III)-salzen in einer Lösung Ameisensäure durch Reduktion von Sublimat zu Kalomel nachzuweisen. Trotzdem besteht kein Zweifel, daß Ameisensäure entsteht, nur reagiert sie mit dem Eisen(III)-salz schneller als mit dem Sublimat. Man erkennt das an der braunroten Farbe, die die anfangs gelbe Eisenlösung bei deren Anwesenheit beim Erhitzen annimmt, ein Zeichen, daß die Ameisensäure mit dem Eisensalz in Reaktion getreten war unter Bildung eines sehr stabilen Komplexsalzes.

Eine Reaktion auf Ameisensäure, die auf der eben beschriebenen Reaktion zwischen Eisen(III)-chlorid und Ameisensäure beruht, ist bekannt. So führt z. B. Fresenius[27]) an, daß Ameisensäure mit Eisen(III)-chlorid bei vorsichtigem Zusatz von Ammoniak und heftigem Schütteln eine klare Lösung von leuchtend roter Farbe gibt. Es wurde festgestellt, daß man bei Anwesenheit von Ameisensäure wohl diese Lösung erhält, daß aber auch ohne Ameisensäure unter gewissen Bedingungen eine klare Lösung von kolloidem Eisenhydroxyd entsteht, die von der anderen in der Farbe kaum zu unterscheiden ist, so daß ein klarer Nachweis auf diese Weise nicht erzielt werden kann.

Die Reaktion zwischen $Fe^{\cdots}$ und Ameisensäure macht eine bestimmte Reihenfolge der Zugabe der Reaktionsteilnehmer notwendig. Wie Oberhauser angibt, treten die Reaktionserscheinungen bei gleicher Zusammensetzung des Reaktionsgemisches nicht immer auf, sondern sind sehr abhängig von der Reihenfolge der Zugabe der Reagenzien. Es zeigte sich, daß die Reaktion bei den Eisen(II)-salzen versagte, wenn das $Fe^{\cdot\cdot}$ zuerst mit dem Wasserstoffperoxyd reagieren konnte, da dann dreiwertiges Eisen in das Reaktionsgemisch kam. Am günstigsten verlief die Reaktion, wenn das Wasserstoffperoxyd zuletzt zugesetzt wurde. Es ergibt sich also, daß auch bei den Versuchen von Oberhauser und Mitarbeitern die Reaktion zwischen dreiwertigem Eisen und Ameisensäure die Reduktion des Sublimats verhindert.

Ferner wurden die Versuche von Oberhauser, die sich auf die Wirkung des elektrischen Stromes auf Oxalsäure beziehen, nachgeprüft. Oberhauser gibt an, daß eine „Aktivierung" der reinen Oxalsäure durch den elektrischen Strom nicht möglich sei, daß dagegen in einer schwach essigsauren Lösung von Ammoniumoxalat Sublimat zu Kalomel reduziert würde bei Einwirkung des elektrischen Stromes.

Die Versuche ergaben, daß bei Verwendung von reiner Oxalsäure der Versuch jedesmal negativ verlief. Ebenso wie bei Oberhauser wurde dann zu weiteren Versuchen eine schwach essigsaure Lösung von Natriumoxalat verwendet und zunächst festgestellt, daß tatsächlich in diesem Reaktionsgemisch beim Versetzen mit Sublimat beim Stromdurchgang

Reduktion zu Kalomel eintrat. Wir haben dann einen weiteren Versuch ohne Einschalten des elektrischen Stromes ausgeführt und festgestellt, daß auch dann Reduktion des Sublimats zu Kalomel eintritt, wenn das Reaktionsgemisch erwärmt wird. Auch hierbei konnte nach der Methode von Krauss und Tampke Ameisensäure nachgewiesen werden. Nach dieser Erfahrung wurden die Versuche nicht weiter fortgeführt.

Eingehender wurden dann die Reduktionserscheinungen in einem Gemisch von Oxalsäure und Kaliumpersulfat untersucht. Auch hier ergab sich wieder die Schwierigkeit, daß das im Reaktionsgemisch vorhandene Wasserstoffperoxyd den Nachweis der Ameisensäure störte, doch war es möglich, gleich zu Anfang der Reaktion bei mäßigem Erhitzen mit Resorcin und konz. Schwefelsäure im Reaktionsgemisch den orangefarbenen Ameisensäurering unter dem braunen Wasserstoffperoxydring festzustellen. In der Siedehitze war die Ameisensäure vollständig oxydiert und es ging nur ein Gemisch von Kohlensäure und Wasserstoffperoxyd in das Destillat über. Nach dem Neutralisieren mit Natronlauge und dem Eindampfen blieb reines Natriumcarbonat zurück. Die ausgeschiedene Menge Kalomel war bei diesen Versuchen mit Kaliumpersulfat viel größer als mit Eisensalzen. Diesen großen Mengen Kalomel standen auch größere Mengen Kohlensäure gegenüber. Es bestätigt sich also die Annahme, daß bei der Reaktion eine Zersetzung der Oxalsäure eintritt und daß die von Oberhauser aufgestellte Behauptung, die Oxalsäurekonzentration sei vor und nach den Versuchen dieselbe, nicht bestätigt werden kann. Es wurde vielmehr bei den Reaktionsgemischen sowohl mit Eisen(II)-salzen wie mit Persulfat festgestellt, daß die Kohlensäuremenge im Destillat mit zunehmender Kalomelabscheidung steigt und diese wieder einer größeren Abnahme der Oxalsäurekonzentration entspricht.

Es ist nun versucht worden, die besprochenen Reaktionen quantitativ zu verfolgen. Die Versuche wurden im Stickstoffstrom ausgeführt, um die gebildete Kohlensäure quantitativ überzutreiben und um andererseits die Kohlensäure der Luft auszuschalten. Dem Reaktionsgemisch wurde Sublimat zugesetzt, das ausgeschiedene Kalomel bestimmt und nach Beendigung der Reaktion der Verlust an Oxalsäure festgestellt.

Bei den Versuchen mit Persulfat entsprach die gefundene Kohlensäure dem ausgeschiedenen Kalomel und dem Oxalsäureverlust.

Bei quantitativen Versuchen mit Eisen(II)-salzen traten Unregelmäßigkeiten auf, die wir auf Bildung von Komplexverbindungen des dreiwertigen Eisens mit Ameisensäure zurückführen. Es wurde jedesmal weniger Kalomel und auch weniger Kohlensäure gefunden, als dem Oxalsäureverlust entsprach.

Die Versuche mit Kaliumpermanganat ließen sich auch quantitativ verfolgen; durch den Sublimatzusatz wurde die Ameisensäure vollständig zu Kohlensäure oxydiert.

Die Behauptung Oberhausers, daß die aktivierte Oxalsäure beim Erhitzen auf Siedetemperatur ihre Aktivität verliert, ist einfach so zu erklären, daß beim Sieden die Ameisensäure entweder in das Destillat übergeführt oder durch verfügbaren Sauerstoff zu Kohlensäure weiter oxydiert wird, wie bei den Versuchen mit Eisensalzen oder Persulfat.

Die Ergebnisse zeigen, daß bei allen Versuchen mit Oxalsäure, bei denen in der Hitze das Sublimat zu Kalomel reduziert wurde, das Auftreten von Ameisensäure festgestellt werden konnte. Diese Ameisensäure ist also als die Ursache der Reduktionserscheinung anzusehen, und nicht eine „aktive" Form der Oxalsäure.

3. Folgerungen

Durch die eben beschriebenen Versuche ist erwiesen, daß bei den von Dhar[28]) und Oberhauser[29]) als Beweis für die Existenz einer aktiven Form der Oxalsäure angeführten Reaktionen Ameisensäure entsteht und daß diese die Ursache dieser Reaktionen ist. Hierdurch wird die Annahme einer „aktiven" Form der Oxalsäure hinfällig.

Es ist nun zu erörtern, ob die Versuchsergebnisse der Genannten sich mit der Tatsache des Auftretens von Ameisensäure vereinbaren lassen und wie weit die theoretischen Erwägungen der beiden Forscher zutreffen.

Was zunächst Dhar anbetrifft, so ist zu sagen, daß seine experimentellen Beobachtungen von uns bestätigt werden können. Die Oxalsäure wird bei den beschriebenen Versuchen zersetzt

und als Endprodukt bildet sich Kohlendioxyd. Die Reduktion wird aber nicht wie Dhar annimmt, durch eine „Aktivierung" der Oxalsäure, sondern durch Ameisensäure hervorgerufen, die sich intermediär bildet, aber sogleich mit dem Sublimat in Reaktion tritt.

Im Gegensatz zu Dhar, der richtig beobachtet hat, ist dies bei Oberhauser nicht immer der Fall. Der Genannte nimmt an, daß die Oxalsäure bei den betreffenden Reaktionen „aktiviert" wird und ihre reduzierende Wirkung ausübt, ohne zersetzt zu werden. Diese Annahme ist nicht richtig, denn es wurde bei den beschriebenen Versuchen gezeigt, daß bei der Reaktion Oxalsäure verschwindet. Vielleicht ist der Irrtum von Oberhauser darauf zurückzuführen, daß er die entstandene Ameisensäure mitbestimmt hat.

Oberhauser hat auf Grund seiner Versuche verschiedenartige Schlüsse gezogen und zahlreiche theoretische Betrachtungen angeknüpft, die nun von dem Standpunkt aus betrachtet werden müssen, daß nicht eine „aktivierte" Form der Oxalsäure, sondern Ameisensäure die Ursache der Reduktionserscheinungen ist.

Es ergibt sich*), daß alle experimentellen Erscheinungen, die Oberhauser und Mitarbeiter auf eine „aktive" Form der Oxalsäure zurückführen, zwanglos durch das Auftreten von Ameisensäure erklärt werden können und auf diese zurückzuführen sind.

III. Die Edersche Lösung

Nachdem die Bestandteile der sogenannten Ederschen Lösung auf ihr Verhalten gegenüber Wärme und Licht in gelöstem Zustande untersucht worden waren, wurden die Versuche mit dieser selbst begonnen.

Unter „Ederscher Lösung" versteht man eine Lösung, die, wie Eder schreibt, erhalten wird „durch Zusammengießen von 2 Liter Wasser, in dem 80 g Ammoniumoxalat und von 1 Liter Wasser, in dem 50 g Sublimat gelöst sind. Von dieser Lösung wird in ein 100 ccm fassendes Reagenzglas gegeben, das, um

*) Die ausführliche Behandlung findet sich bei Käthe Berge, a. a. O.

die Luft abzuhalten, mit einem Deckel verschlossen ist, in dem sich eine Öffnung befindet."

1. Literatur

Eder[1]) begann seine Versuche durch die Untersuchung eines Gemenges von Quecksilber(II)-chlorid und Oxalsäure. Er stellte fest, daß im Dunkeln bei gewöhnlicher Temperatur keine Zersetzung eintritt, auch nicht beim Erwärmen; erst nach 6 stündigem Kochen war eine schwache Trübung bemerkbar im Gegensatz zu Schoros[30]), der stärkere Fällung beobachtet hatte.

Am Licht dagegen zeigte sich starke Abscheidung von Kalomel, wie Bequerel[31]) schon gefunden hatte. Der Genannte wollte die Mischung als Aktinometer benutzen, erkannte jedoch die Unregelmäßigkeit der Fällung.

Auch Eder konnte die Unregelmäßigkeiten der Ausfällung des Kalomels in der Lösung von Bequerel nicht beheben und stellte als Ursache Salzsäure fest, die nach der Gleichung

$$2\,HgCl_2 + C_2O_4H_2 \longrightarrow Hg_2Cl_2 + 2\,CO_2 + 2\,HCl$$

entsteht.

Etwas besser waren die Ergebnisse, als an Stelle von Oxalsäure Tetraoxalate verwendet wurden, doch erreichten diese Versuche auch nicht die Genauigkeit, die mit einem Gemenge von Quecksilber(II)-chlorid und Ammoniumoxalat erhalten wird.

Eder selbst hat die Schwächen der von ihm vorgeschlagenen Lösung wohl erkannt. So hat er z. B., da auch in dem zuletzt erwähnten Falle die Abscheidung des Kalomels nicht regelmäßig ist, eine Korrektionstabelle gegeben. Es sei noch darauf hingewiesen, daß auch andere Vorschläge für die Zusammensetzung der Lösung angegeben worden sind, doch hat sich der Edersche als der beste erwiesen.

Was nun die Wirkungsweise der Lösung anbetrifft, so wird angenommen, daß unter dem Einfluß des Lichtes — im Dunkeln tritt keine Reaktion ein — sich der Vorgang

$$2\,HgCl_2 + C_2O_4(NH_4)_2 \longrightarrow Hg_2Cl_2 + 2\,CO_2 + 2\,NH_4Cl$$

abspielt. Als Maß der Lichtintensität kann entweder die sich

entwickelnde Menge Kohlensäure oder die Menge des ausgefällten Kalomels dienen.

Bei Benutzung der Ederschen Lösung fällt auf, daß sich bei Beginn der Reaktion kein Hg_2Cl_2 bildet; dies wird darauf zurückgeführt, daß die Lösung sich erst an Kalomel sättigen müsse, ehe dieses ausfallen könne.

Erwähnt sei noch, daß nach völliger Abscheidung des Kalomels bei weiterer Belichtung dieses durch Bildung von Quecksilber geschwärzt wird.

M. Roloff[32]) behandelt in einer Arbeit über photochemische Wirkungen in Lösungen eingehend die Frage der Ederschen Lösung. Er nimmt an, daß in der Lösung sich Komplexverbindungen bilden wie

$$(NH_4)_2[Hg(C_2O_4)Cl_2] \quad \text{oder} \quad (NH_4)_2[Hg_2(C_2O_4)_2Cl_2]$$

auf Grund der Arbeiten von Le Blanc und Noyes[33]), die angegeben haben, daß die Löslichkeitserhöhung des Sublimates bei Gegenwart von HCl auf Bildung von Säuren der Form: $H_2[HgCl_4]$ und $H_2[Hg_2Cl_6]$ beruht. Roloff nimmt dann an, daß die Komplexe zum Teil weiter dissoziieren. Bei der Prüfung auf Lichtempfindlichkeit stellt er fest, daß Zusatz von H-Ion hemmend wirkt und erklärt dies durch Verminderung der Oxalsäureionen; ebenso wirkt Cl' hemmend. Beschleunigend wirkt nach Roloff CO_2, und zwar dann, wenn dieses während der Belichtung durch die Flüssigkeit geleitet wird, was Roloff auf „optische Sensibilation" zurückführt, da er eine einleuchtende Erklärung nicht findet.

Als Ergebnis der Untersuchung gibt Roloff an, daß die Gleichung

$$2\,Hg^{\cdot\cdot} + (C_2O_4)'' \longrightarrow 2\,Hg^{\cdot} + 2\,CO_2$$

die Reaktion bei Belichtung der Ederschen Lösung darstelle, also, wie Roloff unrichtigerweise annimmt, eine Reduktion des Quecksilber(II)-oxalates sei.

Das Maximum der Empfindlichkeit wird nach Roloff erreicht, „wenn soviel Oxalsäure- und Merkuriionen in Lösung sind, als darin nebeneinander existieren können."

Im Anschluß an die Arbeit von Roloff zeigen Jodlbauer und Tappeiner[34]), daß die Wirkung des Kohlendioxydes nur darauf beruht, daß der gelöste Sauerstoff ent-

fernt wird und stellen fest, daß Durchleiten von Wasserstoff und Evakuieren die Lichtempfindlichkeit vermehre, reiner Sauerstoff die Reaktion aber bedeutend verlangsame. Der Umsatz der Ederschen Lösung tritt nach Ansicht der Genannten damit in die Reihe der sauerstoffgehemmten Lichtprozesse ein.

Kastle und Beathy[35]) sowie Gros untersuchen, welche Stoffe hemmend und welche beschleunigend auf den Umsatz in der Ederschen Lösung wirken.

Als dritter beschäftigt sich Winter[36]) eingehend mit der Ederschen Lösung. Er arbeitet die katalytischen Versuche früherer Forscher, besonders von Kastle und Beathy, nach und findet, daß einige Oxydationsmittel, darunter Kaliumpermanganat, Cer(IV)-salze, Ammoniumpersulfat usw. fördernd wirken. Im besonderen stellt Winter fest, daß sich bei den Versuchen mit Kaliumpermanganat eine rotbraune Lösung — Mangan(III)-salz — bilde, und dann die Bildung von Kalomel stark einsetze. Im übrigen gibt Verfasser verschiedene Hypothesen für die Erscheinung, ohne jedoch eine einleuchtende Erklärung zu finden.

Winter stellt weiter fest, daß Eisen(II)-salz die Lichtempfindlichkeit verringert, Eisen(III)-salz erhöht, daß Durchleiten von CO_2 die Lichtempfindlichkeit erhöht und Sauerstoff hemmend wirkt. Er gibt an, daß parallel und proportional mit der Oxydation des Eisen(II)-oxalates die Zersetzung der Ederschen Flüssigkeit gehe und daß dieser Vorgang — die Ausscheidung von Kalomel und die Entwicklung von CO_2 — „in Verbindung mit der schnellen Lichtreduktion des Ferrioxalates den bekannten katalytischen Einfluß bewirkt, welche die Ferrisalze auf die Umsetzung der Ederschen Flüssigkeit im Lichte ausüben." Eine klare Deutung findet Winter für die Erscheinungen nicht. Erwähnt sei noch, daß angegeben wird, daß Eisen(II)-salze $HgCl_2$ im Dunkeln reduzieren, bei Abwesenheit von Sauerstoff.

In einer späteren Arbeit stellt der Genannte weitere Versuche an, als deren Ergebnis er u. a. angibt, daß die Induktionsperiode der Ederschen Lösung, also die Zeit, bis das erste Kalomel sich abscheidet, die Zeit sei, in der der gelöste Sauerstoff verbraucht würde (Entfernung durch CO_2-durchleiten), daß die Lichtempfindlichkeit der Ederschen Lösung nur von

deren Eisengehalt abhinge und diesem proportional sei und daß die wirklich reine Edersche Lösung Flüssigkeit, d. h. das Quecksilber(II)-oxalat, an sich nicht lichtempfindlich sei.

2. Eigene Versuche

Wie die gekürzte Zusammenstellung der Literatur über die Reaktion zwischen Oxalaten und Quecksilber(II)-chlorid im Licht zeigt, gehen die Ansichten über den Mechanismus der eintretenden Reaktion weit auseinander.

Die grundlegende Formel für den Vorgang, wie sie schon von Eder[1]) aufgestellt worden ist, lautet

$$2\,HgCl_2 + (NH_4)_2C_2O_4 \longrightarrow 2\,HgCl + 2\,NH_4Cl + 2\,CO_2$$

doch ist ohne weiteres festzustellen, daß diese bestenfalls als eine Summenformel für eine Reihe von Reaktionen angesehen werden kann, auf keinen Fall aber den Vorgang im einzelnen wiedergibt.

Wir haben unsere Versuche damit begonnen, Lösungen von reinstem Ammoniumoxalat und Quecksilber(II)-chlorid, wie sie als Komponenten der Ederschen Lösung hergestellt werden, einzeln mit der Quecksilberdampflampe zu belichten. Nachdem die Lösungen mehrere Stunden den Strahlen ausgesetzt worden waren, wurden sie im Dunkeln zusammengegossen. Es trat keine Abscheidung von Kalomel ein; als dann aber das Tageslicht einwirken konnte, fiel sofort Hg_2Cl_2 aus.

Es ergibt sich also, daß entgegen der mehrfach geäußerten Ansicht eine nachwirkende „Aktivierung" der beiden Salze nicht stattfindet, und daß die Reduktion des Sublimates nur dann eintritt, wenn eine Lösung, die gleichzeitig Quecksilber(II)-chlorid und Ammoniumoxalat enthält, belichtet wird.

Nunmehr wurden die beiden Komponenten zusammengegeben, und die jetzt fertige Edersche Lösung belichtet. Es fiel ein weißer Niederschlag aus, der sich als reines Kalomel erwies, was, um ganz sicher zu gehen, noch einmal festgestellt wurde. Ameisensäure konnte nicht nachgewiesen werden, was vorauszusehen war, weil diese bei der Bildung sofort mit dem Sublimat in Reaktion treten und zu CO_2 oxydiert werden mußte. Wasserstoffperoxyd konnte auch nicht nachgewiesen

werden, dagegen fanden sich in der Lösung erhebliche Mengen Kohlendioxyd.

Als die Reduktion nun quantitativ verfolgt wurde, ergab sich, daß der Gehalt an Oxalsäure abnimmt und sich hierfür eine entsprechende Menge CO_2 und Kalomel bildet.

Eine reine Aktivierung der Oxalsäure, wie Oberhauser sie annimmt, tritt also auch bei diesen Versuchen nicht ein.

Die Versuche mit Zugabe von Eisensalzen sind nur qualitativ angestellt worden. Es wurde gefunden, daß selbst bei Verwendung der reinsten Ausgangsmaterialien eine Reaktion eintritt, und daß diese ungleich schneller verläuft, wenn Eisen(III)-ionen anwesend sind, in Übereinstimmung mit den früheren Angaben.

Da die Wirkung des Lichtes von verschiedenen Forschern auf die Bildung von Komplexsalzen zurückgeführt wird, sind auch nach dieser Richtung hin Versuche unternommen worden.

Roloff[37]) äußert sich in der schon angeführten Untersuchung dahin, daß Komplexe der Zusammensetzung

$$(NH_4)_2[Hg(C_2O_4)Cl_2] \quad \text{oder} \quad (NH_4)_2[Hg_2(C_2O_4)_2Cl_2]$$

entstehen und deren Dissoziationsprodukte, die Hg- und (C_2O_4)-ionen, die Reaktion bewirken. Er stützt sich hierbei nicht auf eigene Versuche, sondern auf die angeführten Arbeiten von Le Blanc und Noyes.

Es wurde versucht, eines der angeführten Salze aus der Lösung zu erhalten. Zu diesem Zwecke wurde Edersche Lösung bei den verschiedensten Temperaturen eingeengt oder im Vakuum langsam verdunstet. Es ist jedoch niemals gelungen, ein Salz der angegebenen Zusammensetzung zu gewinnen. Aus den Lösungen schieden sich Oxalsäure und Quecksilbersalz stets getrennt aus, als ein Gemisch von langen weißen Nadeln und kleinkrystallinem Pulver, das sich mechanisch leicht trennen ließ. Die Analyse der Nadeln stimmte für reines Ammoniumoxalat, während die kleinen Krystalle frei von Oxalsäure waren und nur die Quecksilbersalzreaktionen gaben; sie waren in Wasser kaum löslich, wohl aber in verdünnten Säuren. Es handelte sich also wohl um basische Quecksilbersalze. Nur dann erhielt man bei diesen Versuchen

Kalomel, trotzdem die Lösung unter völligem Lichtabschluß gehalten wurde, wenn Ammoniumoxalat anwesend und dann bis zu 90—100° C erhitzt wurde. Hierbei entstand nach kurzer Zeit ein Niederschlag, obgleich die Lösung noch nicht soweit eingeengt war, daß sich Salz ausscheiden konnte. Die Analyse des Niederschlags ergab Kalomel. Ein gleicher Versuch, bei dem an Stelle des Ammoniumoxalates Oxalsäure verwandt wurde, verlief negativ, die Lösung blieb dieses Mal klar. Das Ergebnis steht in Übereinstimmung mit den Angaben von Gillot, der behauptet, daß sich eine Ammoniumoxalatlösung beim Kochen u. a. in Ameisensäure zersetzt.

Da es nicht möglich ist, von der Ederschen Lösung ausgehend zu dem gesuchten Komplexsalz zu gelangen, wurde versucht, es auf andere Weise zu erhalten. Als Grundlage diente hierbei eine Vorschrift von Kohlschütter[38]), der das dem gesuchten Salz entsprechende Kaliumsalz hergestellt hat. Zu diesem Salz $K_2[Hg(C_2O_4)Cl_2]$ gelangte er, als er aus Quecksilber(II)-nitrat gefälltes Quecksilber(II)-oxalat in einer Kaliumchloridlösung bis zur Sättigung löste. Aus dieser Lösung krystallisiert innerhalb 12 Stunden das Kaliumsalz aus. Dieses Kaliumsalz wurde nach jener Vorschrift hergestellt und dann bei einer zweiten Probe an Stelle des Kaliumchlorids Ammoniumchlorid einzuführen versucht. Es zeigte sich jedoch, daß, als das Quecksilber(II)-oxalat sich löste, ein anderer weißer Niederschlag ausfiel, der sich bei der Analyse als reines Ammoniumoxalat erwies. Dieser Niederschlag trat in erheblicher Menge auf infolge der sehr viel geringeren Löslichkeit des Ammoniumoxalates gegenüber dem Kaliumoxalat. Nach Entfernung dieses Niederschlags fiel beim Einengen ein gleiches Gemenge von Krystallen aus wie beim Einengen der Ederschen Lösung.

Auch Natriumchlorid wurde an Stelle des Kaliumchlorids zum Lösen des Quecksilber(II)-oxalates genommen, jedoch ließen sich auf diese Weise keine beachtenswerten Mengen aufnehmen.

Das nach der Vorschrift von Kohlschütter hergestellte Kaliumsalz wurde gelöst und belichtet. Es zeigte sich jedoch keine Kalomelausscheidung, trotzdem das Komplexion $[Hg(C_2O_4)Cl_2]''$ und dessen Dissoziationsprodukte vorhanden waren. Dagegen ergab die mit Ammoniumchlorid hergestellte Lösung nach dem

Abfiltrieren des ausgefallenen Ammoniumoxalates beim Belichten eine Trübung.

IV. Diskussion über den Reaktionsmechanismus der Ederschen Lösung

Wie die bisherigen Ausführungen erkennen lassen, bestehen verschiedene Möglichkeiten für die Erklärung der Wirkung des Lichtes auf die Ammoniumoxalat- und Quecksilber(II)-chlorid enthaltende Lösung.

Eder selbst erklärt, wie schon oben erwähnt wurde, den Reaktionsmechanismus durch die Gleichung

$$2\,HgCl_2 + (NH_4)_2C_2O_4 \longrightarrow Hg_2Cl_2 + 2\,CO_2 + 2\,NH_4Cl$$

war sich aber wohl darüber klar, daß der Vorgang verwickelter verläuft.

Sichergestellt ist, und auch die in dieser Abhandlung beschriebenen Versuche bestätigen dies, daß im ganzen die Reaktion in der Ederschen Lösung quantitativ im Sinne der eben angeführten Gleichung verläuft.

Dem Verlust an Oxalsäure entspricht die sich bildende Menge Hg_2Cl_2 und CO_2.

Wie die Literaturangabe zeigt, führt der weitaus größte Teil der Forscher, die auf diesem Gebiet gearbeitet haben, die Ursachen der Lichtempfindlichkeit auf den Einfluß der Strahlen auf einen Komplex oder auf dessen Ionen zurück und es soll zunächst diese Frage besprochen werden.

In Frage kommen hauptsächlich die folgenden Komplexe:

$$(NH_4)_2[Hg(C_2O_4)Cl_2] \quad \text{oder} \quad (NH_4)_2[Hg_2(C_2O_4)_2Cl_2]$$

bzw. das Quecksilber(II)-oxalat (Roloff), $\overset{I}{Me}HgCl_3$, $\overset{I}{Me}_2[HgCl_4]$, also zwischen NaCl und $HgCl_2$ (Bouzion und Ronyer), zwischen Fe''' und Oxalsäure 1 : 1 (Walton und Graham), zwischen $FeCl_3$ und Oxalsäure (Gosh und Mitra), $\overset{I}{Me}_3[Fe'''(C_2O_4)_3]$, bzw. Eisen(II)-oxalat (Allmand und Wett), $Me_2[Hg(C_2O_4)Cl_2]$ (Roseveare), zwischen $HgCl_2$ und Natriumformiat (Bouzion und Ronyer) und schließlich $[Hg(C_2O_4)_2]''$.

Überblickt man die aufgeführten Verbindungen, so zeigt sich, daß zahlreiche Möglichkeiten in den Kreis der Betrach-

tungen gezogen worden sind, und es gilt nun zu prüfen, ob die Komplexe für den Reaktionsmechanismus der Ederschen Lösung in Betracht kommen.

Auszuscheiden sein dürfte von vornherein die Annahme eines Komplexes, der Eisen enthält. Selbst wenn, wie Winter annimmt, der nicht völlig zu entfernende Eisengehalt der Ederschen Lösung für die Lichtwirkung verantwortlich zu machen ist, so ist es ausgeschlossen, daß bei derartiger Verdünnung ein Eisen enthaltender Komplex, wie er auch immer aufgebaut sein möge, in der Ederschen Lösung enthalten sein kann.*)

Weiterhin erscheint die Annahme eines Komplexes

$$NH_4[HgCl_3] \quad \text{oder} \quad (NH_4)_2[HgCl_4]$$

nicht in Betracht zu kommen, ebensowenig wie ein solcher zwischen $HgCl_2$ und Ammoniumformiat.

Dagegen ist die Möglichkeit, daß Ammoniumquecksilberoxalat oder das $Hg(C_2O_4)_2''$ die Lichtempfindlichkeit hervorruft, denkbar.

Zur Diskussion dieser Frage haben wir, nachdem es nicht gelungen war, ein Komplexsalz aus der Ederschen Lösung zu gewinnen, geprüft, ob das nach den Angaben von Kohlschütter dargestellte Salz $K_4[Hg(C_2O_4)Cl_4]$ in Lösung bei Hinzugabe von $HgCl_2$ lichtempfindlich ist. Es zeigte sich, daß keine Abscheidung von Kalomel, selbst nicht im Lichte der Quecksilberlampe, eintritt. Auch Quecksilberoxalat erwies sich als nicht lichtempfindlich.

Der Komplex $[Hg(C_2O_4)Cl_4]''''$ und seine Dissoziationsprodukte ist also nicht für die Lichtempfindlichkeit der Ederschen Lösung verantwortlich zu machen.

Weiter steht zur Diskussion die Ansicht von Winter, der annimmt, daß der Eisengehalt die Grundursache für die Lichtempfindlichkeit der Ederschen Lösung, und daß die wirk-

*) Es sei in diesem Zusammenhange erwähnt, daß Eisen(III)-oxalat in festem Zustande früher nicht erhalten werden konnte, wie Eder mit Valenta und Rosenheim[39]) angibt. Eine Lösung von Eisen(III)-hydroxyd in Oxalsäure zerfällt beim Belichten und beim Erhitzen auf 100° in Eisen(II)-oxalat und CO_2. Erst kürzlich gelang es Weinland[40]) Eisen(III)-oxalat in festem Zustande aus Eisen(III)-nitrat und Oxalsäure zu erhalten.

lich reine Lösung, also das „Quecksilber(II)-oxalat" wie er annimmt als solches nicht lichtempfindlich sei.

Zunächst ist hierzu zu sagen, daß dieser Beweis noch nicht erbracht ist, denn es ist noch nie eine Edersche Lösung gewonnen worden, selbst bei Verwendung der reinsten Ausgangsmaterialien, die nicht lichtempfindlich gewesen wäre. Winter führt diese Tatsache darauf zurück, daß die notwendige Eisenmenge so gering sei, daß sie chemisch nicht mehr nachgewiesen werden könne und daß es daher nicht möglich sei, sie aus den Ausgangsmaterialien zu entfernen.

Wenn auch eine geringe Eisenmenge die Empfindlichkeit der Ederschen Lösung steigert, so erscheint doch die Erklärung Winters unbewiesen und gekünstelt.

Für all die aufgeführten Erscheinungen geben die betreffenden Autoren weit hergeholte theoretische Deutungen, die sie selbst nicht befriedigen und keine Klärung bringen.

Überblickt man die verschiedenen Arbeiten und deren Ergebnisse, so drängt sich der Eindruck auf, daß Ameisensäure als Zwischenprodukt in der Ederschen Lösung auftritt und die Reduktion des Quecksilber(II)-chlorids zu Kalomel hervorruft.

Als Hauptargument für diese Annahme soll zunächst darauf hingewiesen werden, daß die Reduktion des Sublimates als typische Reaktion der Ameisensäure anzusehen ist, nachdem die Annahme einer „aktivierten" Oxalsäure als erledigt betrachtet werden kann und bisher kein anderer hier in Frage kommender Stoff bekannt geworden ist, der diese Reaktion in derselben Stärke bewirkt.

Sehr charakteristisch ist ferner die Tatsache, daß die Reduktion mit Ammoniumoxalat stark, mit Oxalsäure jedoch schwach eintritt. Eder führt dies auf die Bildung von Salzsäure zurück, wie schon berichtet worden ist. Diese Beobachtung stimmt durchaus mit der Feststellung von Oberhauser, Eder sowie von Krauss und Mitarbeitern überein, daß Säurezusatz die Bildung von Ameisensäure hemmt und daß aus Ammoniumoxalat sehr viel leichter Ameisensäure entsteht als aus Oxalsäure und Kaliumoxalat. Aus diesem Grunde ist es auch möglich, ein Gemenge von Oxalsäure mit $HgCl_2$ im Dunkeln zu kochen, ohne daß eine Ausscheidung sich zeigt. Nimmt

man jedoch Ammoniumoxalat, so fällt Kalomel aus, weil sich Ameisensäure bildet.

Weiterhin hat nun Eder beobachtet, daß die Fällung stark von der Temperatur abhängig ist, daß sie relativ mit der Zeit abnimmt, und daß ultraviolette Strahlen besonders stark wirken. Diese Beobachtungen lassen sich durch die Bildung von Ameisensäure erklären.

Daß nicht sofort eine Fällung von Kalomel eintritt, sondern erst nach einiger Zeit, soll nach Eder darauf zurückzuführen sein, daß die Lösung zuerst mit Kalomel gesättigt sein muß, ehe dieses ausfällt, wenn auch bei der Schwerlöslichkeit der Verbindung die Begründung nicht als befriedigend angesehen werden kann. Viel näher liegt anzunehmen, daß die Reaktion, die zur Bildung von Ameisensäure führt, erst nach einiger Zeit sich auswirkt.

Wenn Roloff schreibt, daß H- und Cl-Ionen hemmend wirken, und daß in verdünnten Lösungen die Reaktion stärker eintritt, so gibt er derselben Ansicht Ausdruck wie Oberhauser und Krauss. Dasselbe gilt für die Feststellung von Winter, daß Eisen(II)-salz die Lichtwirkung erhöht, und daß einige Oxydationsmittel wie Kaliumpermanganat, Cer(IV)-salze, Ammoniumpersulfat usw. fördern. Winter gibt dann weiter an, daß mit $KMnO_4$ eine rotbraune Lösung, Mangan(III)-salz entstehe, und dann die Bildung von Kalomel stark einsetze. Genau dieselbe Beobachtung beschreibt Oberhauser; sie allein schon kann nach den Feststellungen von Krauss und Mitarbeitern als Beweis dafür angesehen werden, daß bei der Reaktion in der Ederschen Lösung Ameisensäure entsteht und den entscheidenden Einfluß ausübt.

In einer Reihe der angeführten Arbeiten wird über den Einfluß von Gasen auf die Reaktion der Ederschen Lösung auf die Ausfällung von Kalomel berichtet.

Roloff schreibt, daß Durchleiten von CO_2 beschleunigend wirkt, Jodlbauer und Tappeiner bestätigen diese Feststellung und teilen erweiternd die Beobachtungen mit, daß Durchleiten von Wasserstoff fördernd, von Sauerstoff dagegen hemmend wirkt. Winter gibt an, daß Durchleiten von CO_2 die Lichtempfindlichkeit erhöht und daß die „Induktionsperiode" der Ederschen Lösung die Zeit sei, in der der gelöste Sauer-

stoff verbraucht werde. Schließlich sei noch erwähnt, daß nach den Versuchen von Dunnishcliff und Joshi, sowie Roseveare und Olson Sauerstoff, Ozon und Wasserstoffperoxyd hemmend auf die Reaktion zwischen Quecksilber(II)-chlorid und Ammoniumoxalat wirken.

Überblickt man diese Versuchsergebnisse, so findet man eine Deutung dafür, daß Sauerstoff, Ozon und Wasserstoffperoxyd die sich bildende Ameisensäure so rasch oxydieren, darin, daß eine Reaktion mit $HgCl_2$ und damit auch die Abscheidung von Kalomel nicht erfolgt. Die „Induktionsperiode" wird dadurch zustande kommen, daß der im Wasser enthaltene Sauerstoff erst verbraucht werden muß, ehe sich Ameisensäure ansammeln und die Ausfällung von Kalomel bewirkt werden kann. Was das Durchleiten von CO_2 anbetrifft, so dürfte dieses dadurch wirken, daß es den Sauerstoff entfernt. Daß das Arbeiten im Vakuum nach Jodlbauer und Tappeiner der HgCl-Ausscheidung förderlich ist, findet auch seine Erklärung in dem Sauerstoffentzug.

Betrachtet man die Versuche der zahlreichen besprochenen älteren Arbeiten und der vorliegenden Untersuchung, so zeigt sich, daß alle Ergebnisse mit der Annahme in Einklang gebracht werden können, daß während der Reaktion in der Lösung von Eder intermediär Ameisensäure entsteht, und daß diese sowohl als die Ursache für die Reduktion des Quecksilber(II)-chlorides zu Kalomel im Lichte als auch für die Störungen bei dieser Reaktion anzusehen ist.

Durch die vorstehende Feststellung soll nicht zum Ausdruck gebracht werden, daß nur Ameisensäure als Zwischenprodukt entsteht, sondern es wird für möglich gehalten, daß auch noch andere Stoffe auftreten, wenn auch bisher noch keine nachgewiesen werden konnten.

Ein Einwand, der gegen die Folgerung aus den vorliegenden Versuchen vorgebracht werden kann, besteht darin, daß bei der Belichtung von Ammoniumoxalat die Bildung von Ameisensäure nicht festgestellt werden konnte. Diese Tatsache ist jedoch nicht entscheidend; in der Wärme, wie schon erwähnt, war Ameisensäure nachweisbar. Wenn man bedenkt, daß beim Erwärmen einer Ammoniumoxalatlösung Ameisen-

säure entsteht, so kann man sich ihre Entstehung bei gewöhnlicher Temperatur dadurch erklären, daß $HgCl_2$ und Licht als Katalysatoren bei dieser Reaktion wirken.

Was die Verwendung der Lösung von Eder als Aktinometer anbetrifft, so erscheint es nach allen Erfahrungen nicht ratsam, sie als solche zu verwenden. Keinesfalls ist es möglich, an verschiedenen Orten ausgeführte Versuche zu vergleichen. Ergebnisse derselben Apparatur können immerhin in manchen Fällen in Beziehung zueinander gebracht werden, wenn auch dann Einflüsse durch Temperatur, Licht, Gefäßwände, Reinheit der verwendeten Reagenzien usw. nicht vorauszusehende Änderungen hervorrufen.

Durch die Notgemeinschaft Deutscher Wissenschaft erhielten wir die Quecksilberdampflampe von Heraeus. Wir möchten nicht versäumen, unseren Dank für die Förderung der vorliegenden Arbeit auch an dieser Stelle zum Ausdruck zu bringen.

Versuchsteil

Die Versuche wurden in der im theoretischen Teil beschriebenen Weise durchgeführt. Nähere Angaben und die erhaltenen Werte finden sich in der Dissertation von Käthe Berge.*)

V. Zusammenfassung

1. Bei Belichtung einer wäßrigen Lösung von Oxalsäure mit ultravioletten Strahlen tritt keine Reaktion ein, sondern erst nach Zugabe geringer Mengen von Eisensalzen. Bei Verwendung einer Lösung von Ammoniumoxalat dagegen zeigt sich schon ohne Eisenzusatz Verlust an Oxalat und Bildung von CO_2. Bei der Belichtung von Sublimatlösung allein tritt keine Ausfällung von Kalomel ein. Setzt man jedoch vor der Belichtung etwas Eisensalz hinzu, so ergibt sich eine schwache Trübung durch Kalomel.

2. Beim Kochen von Oxalsäure, auch nach Zusatz von Natriumacetat, und von Kaliumoxalat bildet sich keine Ameisensäure. Wenig Ameisensäure entsteht dagegen bei Ver-

*) Braunschweig 1932.

wendung von Natriumoxalat. Quecksilber(II)-chlorid erleidet beim Kochen keine Veränderung.

3. Es konnte festgestellt werden, daß verschiedene von Dhar und Oberhauser beobachtete Reduktionswirkungen nicht, wie die Genannten annehmen, auf einer „aktivierten" Form der Oxalsäure beruhen, sondern durch sich bildende Ameisensäure hervorgerufen werden. Ferner zeigte sich, daß die Versuchsergebnisse von Dhar und Oberhauser sich durch das Auftreten von Ameisensäure erklären lassen, daß aber deren theoretische Folgerungen, soweit diese das Auftreten einer „aktiven" Form der Oxalsäure betreffen, hinfällig sind.

4. Die Wirkung der Ederschen Lösung ist ebenfalls auf Ameisensäure zurückzuführen, ebenso die Störungen, die bei ihrer Verwendung auftreten.

5. Es ergibt sich, daß die Edersche Lösung sich nicht für zuverlässige und reproduzierbare Messung von Lichtquanten eignet.

VI. Literatur

1. Eder, Wiener Sitzungsber. **80**, 636 (1879); Handbuch d. Photochem. I, S. 169.
2. Lorin, Compt. rend. **82**, 750 (1876); Bull. Soc. chim. Paris [2] **25**, 518 (1876); Ber. **9**, 638 (1876).
3. Gay-Lussac, Ann. chim. phys. [2] **46**, 218 (1831).
4. Thurner, Ann. Chem. **1**, 25 (1832); Ann. d. Phys. **24**, 166 (1832).
5. Berthelot, Ann. chim. phys. [3] **46**, 481 (1856).
6. Lamouroux, Compt. rend. **128**, 999 (1899).
7. Carles, Compt. rend. **71**, 226 (1870); Ztschr. f. Chem. 1870, S. 576.
8. Niépce de Saint-Victor, Compt. rend. **49**, 370 (1859).
9. Corvisart, Compt. rend. **49**, 370 (1851); Ann. Chem. **113**, 114 (1860).
10. Seekamp, Ann. Chem. **122**, 113 (1862).
11. Fay, Journ. Amer. Chem. Soc. **18**, 274, 276 (1896).
12. Bacon, Chem. Zentralbl. **1907**, II, S. 1054.
13. Krauss u. Bruchhaus, Ztschr. f. anorg. u. allg. Chem. **189**, 53 u. 64 (1930).
14. Oberhauser, Ann. Chem. **470**, 111 (1929).
15. Pougnet, Compt. rend. **161**, 348 (1915).
16. Bodenstein, Ztschr. f. Elektrochem. **35**, 535 (1929).
17. Dhar, Journ. Chem. Soc., London **111**, 690, 700, 748 (1917); Chem. Zentralbl. **1918**, I, S. 612.
18. Winter, vgl. 36.
19. Dhar, Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam **29**, 1023 (1921); Chem. Zentralbl. **1922**, I, S. 397.

20. Mukerji u. Dhar, Ztschr. f. Elektrochem. **31**, 621 (1925); Journ. Ind. Chem. Soc. **5**, 203 (1928); Chem. Zentralbl. **1928**, II, S. 427.
21. Dhar, Ztschr. f. angew. Chem. **42**, 50 (1929).
22. Oberhauser u. Hensinger, Ber. **61**, 521 (1928); Oberhauser u. Schormüller, Ann. Chem. **470**, 111 (1929).
23. Tschitschibabin, Arch. f. Physiol. **54**, 6 (1928).
24. Krauss u. Bruchhaus, Ber. **62**, 487 (1929).
25. Krauss u. Tampke, Chem. Ztg. **45**, 521 (1921).
26. Holluta, Ztschr. f. physik. Chem. **101**, 34, 489 (1922); **102**, 32, 276 (1922); **106**, 276, 324 (1923); **107**, 249, 333 (1924): **115**, 137 (1925).
27. Fresenius, Qual.-Anal. S. 475, Braunschweig 1919.
28. Dhar, a. a. O.
29. Oberhauser, a. a. O.
30. Schoros, Ber. **3**, 65 (1869).
31. Becquerel, La lumière, ses causes et ses effets, 1868, Bd. II. S. 69.
32. Roloff, Ztschr. f. physik. Chem. **13**, 327 (1894).
33. Le Blanc u. Noyes, Ztschr. f. physik. Chem. **6**, 385 (1890).
34. Jodlbauer u. Tappeiner, Ber. **38**, 2602 (1905).
35. Kastle u. Beathy, Amer. chem. Journ. **24**, 182 (1900).
36. Winter, Ztschr. f. wissenschaftl. Photographie, Photophys. und Photochemie **7**, 409 (1909); **8**, 197 (1909/10).
37. Roloff, a. a. O.
38. Kohlschütter, Ber. **35**, 490 (1902).
39. Rosenheim, Ztschr. f. anorg. Chem. **11**, 218 (1896); Jahresber. **1897**, S. 51.
40. Weinland, Ztschr. f. anorg. u. allgem. Chem. **178**, 219 (1929).

Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Deutschen Technischen Hochschule in Brünn

Einwirkung ultravioletter Strahlen auf Pyridin

III. Mitteilung:

Über Photopyridinbildung im Spektrum

Von **Hans Freytag** und **Franz Hlučka**

Mit 3 Figuren

(Eingegangen am 25. Januar 1933)

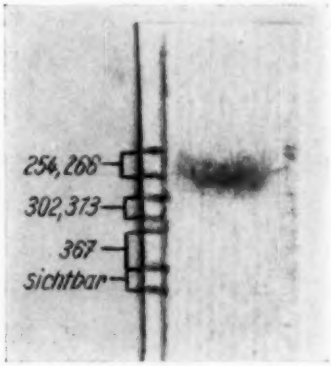
In der I. Mitteilung[1]) konnte gezeigt werden, daß es zur PPy-Bildung nur unter dem Einfluß von UV-Strahlen kleiner als 300 $\mu\mu$ kommt. Es war nun von Interesse, nachzuprüfen, welche der UV-Strahlen des kurzwelligen Bereiches, vom Pyridin absorbiert, die PPy-Bildung veranlassen.

Versuchsteil

Zu diesem Zwecke wurde das von einem kleinen Monochromator (f: 5,5) entworfene UV-Spektrum einer Quarzlampe (Künstliche Höhensonne — Original Hanau, betrieben mit 180 Volt, 9 Amp.) auf einen Streifen eines mit einem Pyridin-Alkohol-Gemisch etwa 1 : 1 getränkten Filtrierpapiers bei entsprechender Schrägstellung desselben scharf abgebildet und beobachtet, welche Spektrallinien die PPy-Bildung veranlassen, die bekanntlich, wenn sie genügend stark ist, an einer Gelbbraunfärbung erkannt wird, aber auch noch dann mittels der β-Reaktion z. B. sichtbar gemacht werden kann, wenn sie zu minimal ist, um wahrgenommen zu werden (vgl. I. Mitteilung, a. a. O.). Doch war der selbst nach 4 stündiger Belichtungsdauer erzielte Effekt, den bloß die Linien 254 und 266 $\mu\mu$ ergaben, auch nach erfolgter β-Reaktion verhältnismäßig schwach.

[1]) H. Freytag u. W. Neudert, dies. Journ. [2] **135**, 15 (1932).

Der Versuch wurde daher mit einem auf Quarzoptik umgearbeiteten Spektrometer größerer Lichtstärke wiederholt [eine Beschreibung dieser Meßanordnung haben wir bereits an anderer Stelle gegeben[1])] und ergaben einen kräftigen Effekt beider Linien, wie aus Fig. 1 zu ersehen ist. Die Verbreiterung und das Zusammenfließen beider Linien kommt daher, daß einerseits der Eintrittspalt doch verhältnismäßig groß gewählt werden mußte, andererseits die Doppelbrechung des Quarzprismas nicht durch einen Polarisator beseitigt werden konnte, da dies eine stärkere Lichtschwächung verursacht hätte.



PPy-Bildung im Bereich von 254 und 266 $\mu\mu$
Fig. 1

Wenn nun auch von dem übrigen Teile des Spektrums, das bei der Quarzlampe bis unter 200 $\mu\mu$ reicht, keine Spur einer Einwirkung auf das Pyridin zu bemerken war, so könnte dies immerhin auf die stark abfallende Intensität des Spektrums im kurzwelligen UV und eine eventuelle schwächere Absorption durch das Pyridin zurückzuführen sein. Es lag uns daher daran, die Absorption des Pyridins[2]) und des PPy in ihrer spektralen Abhängigkeit festzustellen.

Zu diesem Zwecke wurde mit Hilfe einer Photozelle mit Ag-Kathode (die bereits für andere in Verwendung stand) das

---

[1]) H. Freytag, Zur Kenntnis der UV-Strahlenwirkung auf Blätter und Fruchtschalen, Kapitel c), 2: Bestrahlung der Blätter mit spektral zerlegtem UV-Licht (gemeinsam mit F. Hlučka), Beihefte zum Botan. Zentralbl., im Druck.

[2]) Die in der Literatur bisher vorliegenden Angaben über die Absorption des Pyridins betreffen die Absorption von seinen Gemischen mit Alkohol in verschiedenen Verhältnissen, wobei die Absorption des Alkohols nicht berücksichtigt wurde, so daß diese Messungen [vgl. z. B. Herrmann, Ztschr. wiss. Photogr. 18, 275 (1919)] mit den hier angeführten nicht unmittelbar vergleichbar sind. Auch könnte es sein, daß das relative Verhältnis der Absorptionen in den einzelnen Spektralbereichen für das in reinem Zustande gemessene Pyridin (gleiche Flächendichte vorausgesetzt) etwas anders wäre als das auf diesem indirektem Wege ermittelte.

durchtretende Licht an einem Pyridin–Alkohol-Gemisch (1:100, das noch etwa 300fach verdünnt worden war) in einem kleinen Quarzkolben gemessen, wobei die Schichtdicke 28 mm betrug und sodann die gleiche Messung mit reinem (96prozent.) Alkohol in diesem Quarzkolben wiederholt (die Versuchsanordnung vgl. Fig. 2). Aus der Differenz der entsprechenden lichtelektrischen

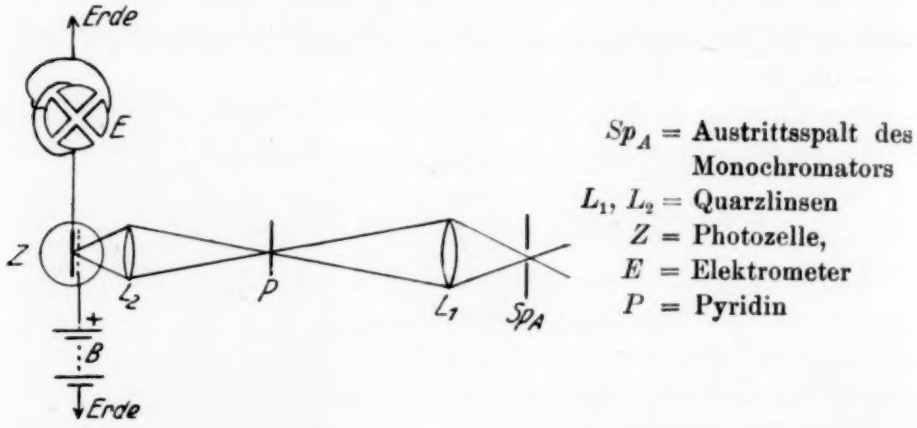


Fig. 2

Ausschläge in beiden Fällen konnte die Absorptionskurve des Pyridins ermittelt werden (vgl. Fig. 3*a*).

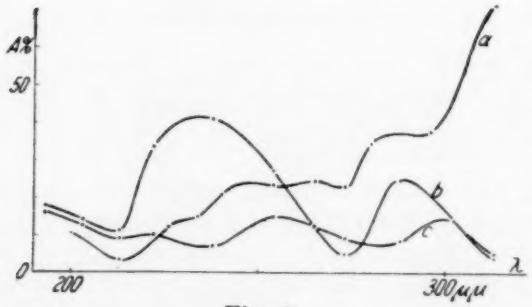


Fig. 3

Die Ungenauigkeit beruht hier auf der Vernachlässigung der Änderung des Reflexionsvermögens durch das Pyridin, die aber sicherlich nicht merklich ins Gewicht fallen wird.

Die Messung der Absorption des PPy wurde an einer auf eine Quarzplatte niedergeschlagenen Schicht durchgeführt. Diese Schicht wurde wie folgt hergestellt. In einer durchschnittlichen Entfernung von 14 cm vom Quarzbrenner wurde

ein Pyridin–Alkohol-Gemisch 1:100 60 Minuten lang bestrahlt. Von dieser klaren gelblichen Lösung wurden 0,17 ccm auf das 200 mm²-flächige Quarzplättchen gebracht und unter dem Rezipienten einer kräftig wirkenden (Kapsel)-Luftpumpe eingetrocknet (so lange, bis weder Alkohol-, noch Pyridingeruch wahrnehmbar war).

Es wurde mit der schon oben beschriebenen Versuchsanordnung das einfallende und das durchtretende Licht gemessen und bei Berechnung der Absorption nach der Formel

$$A\,\% = \frac{J_e - J_a}{J_e} \cdot 100$$

eine mittlere Reflexion von 5% in Rechnung gestellt (vgl. Fig. 3*b*). Der Verlauf beider Kurven (3a und 3b) differiert so stark, daß die ungenaue Berücksichtigung der Reflexion daran nichts wesentlich ändern kann.

Mit Rücksicht auf den starken Abfall der Absorption des Pyridins im kurzwelligen UV und die geringe Intensität des Spektrums in diesem Bereich könnte es wohl sein, daß auch Linien unter 254 $\mu\mu$ zur PPy-Bildung beitragen. Der entsprechende Versuch konnte wegen der hierfür notwendigen unverhältnismäßig langen Belichtungsdauer nicht durchgeführt werden.[1])

Schließlich wurde noch untersucht, wie sich das Absorptionsvermögen einer PPy-Schicht nach längerem Stehen an der (Zimmer-) Luft, wobei natürlich Verstaubung ausgeschlossen war, verändert. Aus diesem Grunde wurde die schon benutzte Schicht nach 10 Tagen nochmals durchgemessen (vgl. Fig. 3*c*).

Vergleicht man die drei Absorptionskurven miteinander, so sieht man, daß die Absorptionskurve des PPy das starke Absinken im kurzwelligen UV nicht mehr zeigt. Ferner findet eine starke Abflachung dieser Kurve mit dem Alter der Schicht statt.

---

[1]) Wir hoffen, in absehbarer Zeit mit Hilfe des neuesten Modells der „Künstlichen Höhensonne — Original Hanau", dem Jubiläumsmodell, das sich durch besondere Intensität auszeichnet und das uns von der Hanauer Quarzlampen-Gesellschaft m. b. H. gütigst in Aussicht gestellt worden ist, diesen Versuch, sowie andere Messungen mit größter Genauigkeit durchführen zu können.

Zusammenfassung

1. Es konnte gezeigt werden, daß die Photopyridinbildung im Strahlenbereich einer Quarzlampe „Künstliche Höhensonne — Original Hanau“ praktisch bloß durch die Linien 254 und 266 $\mu\mu$ verursacht wird.

2. Die Absorption des Photopyridins wurde ausgemessen.

Herrn o. ö. Prof. Dr. E. Lohr, dem Vorstand des Physikalischen Instituts, danken wir herzlichst für sein dieser Arbeit entgegengebrachtes Wohlwollen. Insbesondere der eine von uns (Hans Freytag) fühlt sich für die gütige Erlaubnis, im genannten Institut arbeiten zu dürfen, sehr zu Dank verpflichtet.

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn

Beitrag zur Kenntnis der Farbe der arylierten Cyclopentadienone

(Heteropolare, XX) [1]

Von **W. Dilthey** und **W. Schommer**

(Eingegangen am 30. Januar 1933)

Vor etwa 2 Jahren [2]) wurde in der Kondensation von Benzil mit Dibenzylketon ein einfaches Verfahren zur Herstellung tieffarbiger, vierfach arylierter Cyclopentadienone angegeben (Formel I). In Aussicht gestellt wurde eine Untersuchung bezüglich des Zusammenhanges von Farbe und Konstitution bei diesen Körpern. Diese hatte sich einmal zu erstrecken auf den Einfluß von Substituenten in den Phenylkernen auf die Eigen- und die Salzfarbe, worüber demnächst berichtet wird; dann war aber auch die Frage zu prüfen, woher es kommt, daß bei den von Japp und Mitarbeitern [3]) erhaltenen Kondensationsprodukten von Benzil mit Aceton weder tieffarbige Ketone, noch auch Halochromieerscheinungen zu beobachten waren. Allerdings wurde von den genannten Forschern bei der Kondensation von Benzil mit Aceton selten die Abspaltung von zwei, sondern meist nur von einer Molekel Wasser beobachtet, so daß immer nur Stoffe entstanden, die als Hydrate des 3,4-Diphenylcyclopentadienons, z. B. nach Formel II aufgefaßt werden mußten, die als solche farblos oder schwachfarbig zu erwarten waren. Aber diese Hydrate mußten doch mit konz. Schwefel-

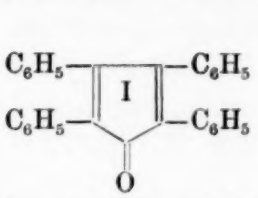
---

[1]) XIX: Dies. Journ. **136**, 49 (1933).

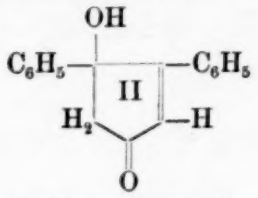
[2]) W. Dilthey u. Ferd. Quint, dies. Journ. [2] **128**, 139 (1930). Das Verfahren wurde zum Patent angemeldet.

[3]) Vgl. z. B. Journ. chem. Soc. **85**, 1473 (1904), von wo aus die übrige Literatur zu finden ist.

säure Wasser abspalten und die tiefe Halochromie des Grundketons liefern, was sie aber scheinbar nicht tun.

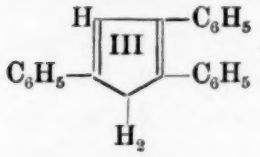


tiefrot, mit konz. H_2SO_4 violettblau

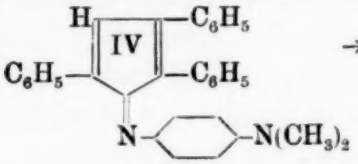


farblos oder gelb, braungelbe Halochromie

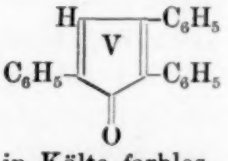
Nun haben vor kurzem Allen und Spanagel[1]) die Einwirkung von Halogenkörpern auf Anhydroacetonbenzil (Formel II) untersucht und sind dabei auf ein schon von Japp beschriebenes, farbloses Dimerisationsprodukt des Diphenylcyclopentadienons[2]) gestoßen, dessen Untersuchung angekündigt wird. Dies veranlaßt uns zu der Mitteilung, daß man in dieser raschen und spontanen Dimerisation der Cyclopentadienone die eigentliche Ursache des Ausbleibens jeglicher, wesentlicher Eigen- und Salzfarbe zu erblicken hat. Als Beweis hierfür sei das 2, 3, 5-Triphenylcyclopentadienon (V) angeführt, das aus dem Triphenylcyclopentadien auf dem von Ziegler und Schnell[3]) in der Tetraphenylreihe beschrittenen Wege mittels p-Nitrosodimethylanilins unschwer bereitet werden konnte.



schwach gelb



blau



in Kälte farblos, in Hitze violettrot + H_2SO_4 konz. fuchsinrot

Während nun aber das Anil (IV) tiefblau (und monomolekular) ist, ist das Keton (V) so gut wie farblos. Aber diese Farblosigkeit ist ihm nur in festem Zustand oder in kalten Lösungsmitteln gleich nach der Lösung eigen. Bei längerem Stehen in Lösungsmitteln, in der Kälte langsam, rasch beim Erhitzen, tritt tiefviolettrote Farbe auf. Dies wird beim Um-

[1]) C. F. H. Allen u. E. W. Spanagel, Journ. Amer. chem. Soc. **54**, 4338 (1932).

[2]) Japp und Lander, Journ. chem. Soc. **71**, 130 (97).

[3]) Ann. Chem. **445**, 275 (1925).

krystallisieren aus heißen Lösungsmitteln stets beobachtet. Bisher gelang es jedoch nicht, die rote Form in Substanz zu fassen. An ihrer Stelle erhält man stets — auch z. B. beim Ausfällen aus einer intensiv roten Lösung mit Petroläther — die farblose Form.

Durch die folgenden Molekulargewichtsbestimmungen gelang es zu zeigen, daß das 2,3,5-Triphenylcyclopentadienon (V) einen Grenzfall darstellt zwischen den stets farblosen (dimeren) 3,4-Diphenylcyclopentadienonderivaten von Japp bzw. Allen und Spanagel und dem stets tieffarbigen Tetraphenylcyclopentadienon, insofern als bei ihm beide Formen sichtbar werden, die farblose dimolekulare und die farbige (violettrote) monomolekulare.

Molekulargewichtsbestimmungen des Triphenylcyclopentadienons

Da angenommen wurde, daß in den farblosen Lösungen die bimolekulare, in den roten Lösungen die monomolekulare Form vorliege, wurden eine Reihe von Bestimmungen sowohl in möglichst farblosen als auch in möglichst intensiv farbigen Lösungen nach Gefrierpunkts- und Siedepunktsmethode vorgenommen. Die gefundenen Werte lagen zwischen den beiden Zahlen 308 und 616. Wiedergegeben seien nur die charakteristischen Werte.

$C_{23}H_{16}O$ Ber. M = 308 $(C_{23}H_{16}O)_2$ Ber. M = 616

0,2111 g Subst.: in 17,5 g Benzol, 0,10° Depression; gef. M = 601.

Die Lösung war schwach braunrötlich.

0,2041 g Subst.: in 21,9 g Benzol, 0,081° Depression; gef. M = 575.

Die Lösung war deutlich, aber schwach violettstichig rot.

Um die monomolekulare Form zu fassen, mußten möglichst tiefrote Lösungen gemessen werden.

0,2542 g Subst.: in 30,8 g Benzol, 0,051° Siedepunktserhöhung; gef. M = 439.

Die Lösung war tief violettrot, enthielt aber augenscheinlich noch erhebliche Mengen des Dimeren. Deshalb wurde eine Lösung in Nitrobenzol zunächst durch Erhitzen tiefrot gemacht und dann rasch das Molekulargewicht nach der Gefrierpunktsmethode bestimmt.

0,2369 g Subst.: nach Erhitzen auf 160° nach 15 Minuten 0,158°, nach 30 Minuten 0,143° und nach 45 Minuten 0,140° Depression.

Gef. M = 349, 385, 394.

Die zunehmende Assoziation ist deutlich erkennbar. Man darf hieraus schließen, daß die farblose Form dimolekular, die rote monomolekular ist. In Lösung stellt sich allmählich ein Gleichgewicht ein, das sich bei Temperaturerhöhung zugunsten der roten Form verschiebt. Das 2,3,5-Triphenylcyclopentadienon läßt sich demnach zwar nur in der farblosen, dimeren Form fassen, die Kräfte, die das dimolekulare Produkt zusammenhalten, sind aber so schwacher Natur, daß sie nicht allein in Lösung, besonders bei Temperatursteigerung, nachgeben, sondern auch z. B. durch konz. Schwefelsäure gesprengt werden, mit welcher das farblose Dimere eine prächtige fuchsinrote Halochromie gibt, also so reagiert, als ob die rote monomolekulare Form vorläge. Wenn die Produkte von Japp und Mitarbeitern keine Halochromie geben, so zeigt dies, wie fest gebunden in diesen Dimeren beide Teile sind, und wenn Tetraphenylcyclopentadienon (I) sich nicht dimerisiert, so dürfte dies daran liegen, daß die in diesem Keton vorliegende vollständige Phenylierung die Reaktionsfähigkeit der Äthylenlücken weitgehend herabsetzt. Hieraus würde dann weiter zu folgern sein, daß im Triphenylcyclopentadienon die unvollständig phenylierte Äthylenlücke für die Dimerisation verantwortlich ist.

Da Cyclopentadien selbst und seine Derivate sich im allgemeinen leicht polymerisieren, könnte man annehmen, daß die Kräfte, die die Dimerisation dieser phenylierten Ketone bewirken, im Kohlenwasserstoff (III) und im Keton (V) dieselben seien. Daß dies aber nur in qualitativer, nicht in quantitativer Weise gelten kann, zeigt die Abwesenheit einer Dimerisationsneigung bei dem Triphenylcyclopentadien (III) dem Grundkörper von (V). Die Reaktionsfähigkeit der Äthylenlücke bzw. die Dimerisierungstendenz wird also durch die CO-Gruppe erheblich gefördert. Über die Art der Dimerisation und die Konstitution des Dimeren schwebt noch die Untersuchung. Es sei lediglich bemerkt, daß außer der üblichen Auffassung der gegenseitigen Addition der Äthylenlücken auch besonders die Annahme nahe liegt, daß das Keton mit sich selbst eine Diels-Aldersche Diensynthese eingeht. Wenigstens konnte festgestellt

werden, daß die rote Form mit Maleinsäureanhydrid leicht unter Entfärbung in Reaktion tritt.

Bestärkt wird man in dieser Auffassung durch die Tatsache, daß auch Tetraphenylcyclopentadienon (I) sowie die entsprechenden aus Phenanthrenchinon, Acenaphthenchinon und anderen 1,2-Diketonen mit Dibenzylketon erhaltenen tieffarbigen Cyclopentadienonderivate leicht mit Maleinsäureanhydrid sowie mit anderen Äthylenkörpern unter Entfärbung reagieren. Hierbei entstehen allerdings mehrere Kondensationsprodukte, je nach den Bedingungen, unter denen man arbeitet. Ihre Untersuchung wird noch eine Weile dauern.

2,3,5-Triphenylcyclopentadien (Formel III)

Dieses Cyclopentadien wurde nach den Angaben von J. Wislicenus und F. H. Newmann aus Benzaldiacetophenon über das bei 142—143° schmelzende ringgeschlossene Pinakon erhalten. Sein Schmelzpunkt lag bei 149—150°. Die Angabe, daß sich beide Körper in konz. Schwefelsäure mit gelbgrüner Fluorescenz lösen, ist insofern zu ergänzen, als die zunächst nicht fluorescierende, gelbe Lösung mit der Zeit gelbgrüne Fluorescenz annimmt.

Molekulargewichtsbestimmung

0,2255, 0,2518 g Subst.: in 21,93 g Benzol, Depression 0,188, 0,202°.

$C_{23}H_{18}$ Ber. M = 294 Gef. M = 274, 284

Die Substanz ist demnach monomolekular.

4-Dimethylamino-phenylimin des 2,3,5-Triphenylcyclopentadienons (Formel IV)

Die Einwirkung von p-Nitrosodimethylanilin auf Triphenylcyclopentadien erfolgte analog den Angaben von K. Ziegler und B. Schnell[1]), nur erwies es sich für die etwa 75prozent. Ausbeute als unvorteilhaft, das Reaktionsprodukt mit 5prozent. HCl auszuwaschen. Das Rohprodukt wurde vielmehr durch häufiges Umlösen aus Petroläther gereinigt und bildete tiefblaue Krystalle, die bei 172—173° schmelzen. Gegenüber Säuren ist das Anil empfindlich und geht damit leicht in das Keton über. Seine Lösung in H_2SO_4 konz. ist violettstichig blau.

[1]) A. a. O.

3,112 mg Subst.: 0,183 ccm N (20,5°, 746 mm).[1]) — 0,1282, 0,0709 g Subst.: in 21,93 g Benzol, Depression 0,076, 0,039°.

$C_{31}H_{26}N_2$	Ber. N 6,57	M 426
	Gef. „ 6,7	„ 385, 410

Das Anil ist somit monomolekular.

2,3,5-Triphenylcyclopentadienon (Formel V)

Auch die Verseifung des voranstehenden Anils erfolgte nach Ziegler und Schnell. Aus 11 g Anil wurden über 4 g reines Keton erhalten, das entweder aus Benzol–Petroläther, oder aus Aceton, oder Chloroform umkrystallisiert wird und ganz farblos erhalten werden kann, obwohl ihm ein rötlicher Stich eigentümlich ist. Der Schmelzpunkt liegt bei 183—184° unter Rotfärbung und Zersetzung. Mit konz. Schwefelsäure tritt fuchsinrote Lösung ein, welche durch Wasser entfärbt wird.

0,036, 0,1474 g Subst.: 0,1177, 0,483 g CO_2, 0,0166, 0,0743 g H_2O.[2])

$C_{23}H_{16}O$	Ber. C 89,6	H 5,19
	Gef. „ 89,2, 89,36	„ 5,16, 5,57

Die Molekulargewichtsbestimmungen vergleiche im theoretischen Teil.

Die Substanz löst sich in kalten Lösungsmitteln farblos, in der Hitze jedoch tiefrot. Die Lösung wird beim Erkalten langsam heller, entfärbt sich aber nur schwer vollständig.

---

[1]) Die Analyse verdanken wir Herrn Dr. Schneider.

[2]) Die Analysen verdanken wir den Herren Dr. Quint und cand. chem. Ballingrodt.

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn

Über die Molekulargröße fettartiger Substanzen

Von **P. Pfeiffer** und **W. Goyert**

(Eingegangen am 17. Februar 1933)

Eine erneute Untersuchung der Molekulargröße gelöster fettartiger Substanzen war um so notwendiger, als sich aus einigen vorläufigen Messungen von A. Grün[1]) zu ergeben schien, daß Fette unter bestimmten Bedingungen in Lösung sehr stark dissoziiert sein können, wobei über die Natur dieser Dissoziation verschiedenartige Auffassungen denkbar waren. Im Einverständnis mit Herrn Grün haben wir zur Klärung des Sachverhalts eine Reihe von Fetten und verwandter Substanzen sowohl in einem Lösungsmittel mit niedriger wie vor allem in solchen von hoher Dielektrizitätskonstante auf ihre Molekulargröße hin untersucht. Eine eventuelle elektrolytische Dissoziation der Fette hätte gerade in den letzteren Lösungsmitteln besonders stark zur Geltung kommen müssen.

Unsere Resultate seien kurz mitgeteilt.

Von Lösungsmitteln mit niedriger Dielektrizitätskonstante wählten wir Benzol ($e = 2{,}26$) aus. Als Lösungsmittel mit relativ hohen Dielektrizitätskonstanten kamen Aceton ($e = 21{,}5$), Acetophenon ($e = 18{,}1$), Cyclohexanon ($e = 18{,}2$) und Nitromethan ($e = 27{,}75$) zur Verwendung. Von diesen Flüssigkeiten scheint Cyclohexanon noch nicht zu Molekulargewichtsbestimmungen benutzt worden zu sein. Nach unseren Erfahrungen eignet es sich hierzu sehr gut, zumal sein Siedepunkt leicht konstant zu halten ist und es ein ausgezeichnetes Lösungsvermögen besitzt. Seine Siedekonstante fanden wir zu 3,96.

Die von uns untersuchten Ester gehören gemäß nachstehender Tabelle den verschiedensten Esterklassen an und

[1]) A. Grün, Ber. **45**, 3693 (1912); außerdem Privatmitteilung; vgl. auch P. Walden, Z. physik. Chem. **75**, 555 (1910).

haben theoretische Molekulargewichte, die zwischen 146 und 891 liegen.

Ester einwertiger Alkohole	Ester mehrwertiger Alkohole
1. Essigsäure-cetylester	8. Essigsäure-glykolester
2. Stearinsäure-äthylester	9. Stearinsäure-glykolester
3. Benzoesäure-cetylester	10. Triacetin
4. Bernsteinsäure-diäthylester	11. Tristearin
5. Bernsteinsäure-dicetylester	12. α,α'-Distearin
6. Tricarballylsäure-triäthylester	
7. Tricarballylsäure-tricetylester	

Sämtliche Ester wurden von uns selbst dargestellt und sorgfältig durchfraktioniert bzw. umkrystallisiert. In einigen Fällen wurden auch die Verseifungszahlen bestimmt. Neu ist der Tricarballylsäure-tricetylester:

$$\begin{array}{l} CH_2.CO.O(CH_2)_{15}CH_3 \\ | \\ CH.CO.O(CH_2)_{15}CH_3 \\ | \\ CH_2.CO.O(CH_2)_{15}CH_3, \end{array}$$

den man seiner Konstitution nach als ein Fett betrachten kann, in welchem die Gruppen O und CO miteinander vertauscht sind; er ist isomer mit einem Fett aus Glycerin und Heptadecansäure. Wir erhielten ihn nach zwei verschiedenen Verfahren, durch Einwirkung von Tricarballylsäurechlorid auf Natriumcetylat, wie auch durch vorsichtiges Erhitzen von Tricarballylsäure und Cetylalkohol. Der neue Ester hat typische fettartige Konsistenz. Auch sein Schmelzpunkt entspricht ganz dem eines Fettes. Ein aus seiner Schmelze frisch erstarrtes Produkt schmilzt scharf bei 46°; nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol taut der Ester bei 46,5° auf, ist aber erst bei 52° klar durchgeschmolzen. Zum Vergleich seien hier die Schmelzpunkte zweier Fette angegeben, die nach den Formeln $C_{53}H_{102}O_6$ und $C_{55}H_{106}O_6$ zusammengesetzt sind[1]); unsere neue Fettart hat die Formel $C_{54}H_{104}O_6$:

$$\begin{array}{l} CH_2.O.CO(CH_2)_{16}CH_3 \\ | \\ CH.O.CO(CH_2)_{16}CH_3 \\ | \\ CH_2.O.CO(CH_2)_{14}CH_3 \end{array}$$

Schmp. 52°

$$\begin{array}{l} CH_2.O.CO(CH_2)_{16}CH_3 \\ | \\ CH.O.CO(CH_2)_{16}CH_3 \\ | \\ CH_2.O.CO(CH_2)_{12}CH_3 \end{array}$$

Schmp. 59°

[1]) Die Schmelzpunkte beziehen sich auf die erstarrten Schmelzen.

Die Molekulargewichtsbestimmungen in Benzol führten wir fast stets nach der kryoskopischen Methode durch; bei den Estern Glykoldistearinat, Distearin und Tristearin mußten wir aber die Siedemethode anwenden, da sie in kaltem Benzol zu wenig löslich sind. Die meisten Ester geben ganz normale Werte, deren Abweichungen von den theoretischen Werten sich innerhalb der üblichen Grenzen bewegen. Um etwa 12—15% zu tief liegen die Zahlen beim Glykoldistearinat, Distearin und Tristearin; da sie aber keinen Gang zeigen, so darf man aus ihnen nicht auf eine Dissoziation schließen. Möglicherweise muß für die Benzollösungen hochmolekularer Ester die übliche Siedekonstante 2,57 durch eine andere (2,97) ersetzt werden.

Acetophenon vermag trotz seiner relativ hohen Dielektrizitätskonstante (18,1) die Ester ebensowenig wie Benzol zu spalten. Für Essigsäurecetylester, Stearinsäureäthylester, Bernsteinsäurediäthylester, Glykoldiacetat und Triacetin wurden ganz normale Molekulargewichtswerte erhalten. Nur beim Tricarballylsäure-tricetylester fielen die Werte etwas zu tief aus (um etwa 12%), ohne daß sie aber einen Gang zeigen.

Cyclohexanon (e = 18,2) diente uns als Lösungsmittel für Tristearin. In ausgezeichneter Übereinstimmung mit der Theorie (M = 891) fanden wir für 2,5% den Wert 887, für 3,8% den Wert 884.

Aceton (e = 21,5) war zunächst absichtlich nicht zu Molekulargewichtsbestimmungen herangezogen worden, weil es viel feuchtigkeitsempfindlicher als Acetophenon und Cyclohexanon ist. Wir bekamen erst dann reproduzierbare Werte, als wir Aceton besonders sorgfältig reinigten und trockneten, bei den Bestimmungen für guten Abschluß von Luftfeuchtigkeit sorgten und vor allem nur Einzelbestimmungen ausführten, um so ein zu langes Sieden zu vermeiden. Für Distearin erhielten wir so Molekularwerte zwischen 666 und 694, die etwas oberoberhalb des theoretischen Wertes 625 liegen, für Tristearin Werte zwischen 986 und 1120, die ebenfalls den theoretischen Wert (891) übersteigen.

In Nitromethan, welches die höchste Dielektrizitätskonstante (27,75) der von uns benutzten Lösungsmittel besitzt, zeigt Distearin (M = 625) wiederum zu hohe Molekulargewichte (683—832). Beim Glykoldistearinat (M = 594) wurden mit

wachsender Konzentration stark ansteigende Molekulargewichte gefunden, die bei Prozentgehalten von 1,43—2,55 zwischen 484—568 lagen, zum Teil also recht erheblich unter dem theoretischen Wert. Es liegt hier ein besonderer Fall vor, der wohl eine Folge von Zersetzungserscheinungen innerhalb der Nitromethanlösungen ist.

Insgesamt können wir aus den Resultaten unserer Molekulargewichtsbestimmungen den Schluß ziehen, daß die höheren Ester, vor allem auch die Fette und fettartigen Substanzen in Lösungen keine Anzeichen von Dissoziation zeigen, weder in solchen von niedriger noch in solchen von hoher Dielektrizitätskonstante. Insbesondere kann also von einer salzartigen Natur der höheren Ester in Lösungen keine Rede sein.[1])

Versuchsteil

a) Bemerkungen zur Ausführung der Molekulargewichtsbestimmungen

Als Lösungsmittel wurden Benzol, Aceton, Acetophenon, Cyclohexanon und Nitromethan angewandt.

Das Benzol war thiophenfrei; zur Entfernung der letzten Spuren Wasser wurde es über Phosphorpentoxyd destilliert. Unser Aceton war das Mercksche Präparat pro analysi; wir reinigten es über die Bisulfitverbindung und destillierten es dann über geschmolzenes Chlorcalcium in einer Atmosphäre von trockenem Kohlendioxyd. Acetophenon wurde durch Fraktionieren und Ausfrieren im Vakuum gereinigt; Nitromethan mußte vor der Benutzung von den letzten Spuren Wasser durch vorsichtiges Abdestillieren über Phosphorpentoxyd unter Anwendung einer Perlkolonne befreit werden.

Cyclohexanon wurde von uns herangezogen, weil es in der Wärme ein gutes Lösungsmittel für Stearin ist, welches sich im allgemeinen in Stoffen mit hoher Dielektrizitätskonstante nur wenig löst. Es ließ sich durch fraktionierte Destillation leicht wasserfrei erhalten und siedete dann konstant bei 156,7°. Zur Bestimmung seiner Siedekonstante wählten wir als Testsubstanz Phenanthren (M = 178).

[1]) Einige Leitfähigkeitsbestimmungen von Fetten in Acetonlösungen ergaben nur ganz minimale Leitfähigkeitswerte.

Cyclo-hexanon	Phenan-thren	Prozent-gehalt	Δt	Konstante
18,73	0,5724	3,1	0,669	3,90
18,73	0,7362	4,0	0,886	4,01

Mittelwert für die Siedekonstante 3,96

Unter Zugrundelegung dieser Konstante erhielten wir für Benzoesäurecetylester das Molekulargewicht 343, in guter Übereinstimmung mit dem theoretischen Wert 346.

Im übrigen benutzten wir bei der Auswertung unserer Versuche die folgenden Konstanten:

Benzol: { Gefrierkonstante 5,12; Testsubstanz Naphthalin.
Siedekonstante 2,57; Testsubstanzen Naphthalin und Phenanthren.

Aceton: Siedekonstante 1,72; (nicht von uns geprüft).
Acetophenon: Gefrierkonstante 5,65; Testsubstanz Naphthalin.
Nitromethan: Siedekonstante 1,86; Testsubstanz Phenanthren.

Das Innere der Gefrierapparatur war gegen das Eindringen von Luftfeuchtigkeit sorgfältig geschützt (Thermometer eingeschliffen usw.); es wurde magnetisch gerührt. Die Siedeapparatur wurde elektrisch geheizt. Sämtliche Zuführungen und Abschlüsse an der Apparatur waren eingeschliffen. Im allgemeinen wurden bei den Siedepunktsbestimmungen Einzelmessungen gemacht, um ein zu langes Sieden der Flüssigkeiten und ein dadurch bedingtes allmähliches Eindringen von Feuchtigkeit zu verhindern.

b) Molekulargewichte der Ester

1. Essigsäurecetylester, $CH_3.CO.O(CH_2)_{15}CH_3$

Dieser Ester wurde nach dem Verfahren von G. Becker[1]) durch Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Lösung von Cetylalkohol in Eisessig erhalten. Angewandt wurden 40 g Cetylalkohol und 400 g Eisessig; Ausbeute 39,6 g Rohester. Er wurde durch Abkühlung zur Krystallisation gebracht, auf Ton abgepreßt und im Vakuum fraktioniert. Aufgefangen wurde die Fraktion, die bei 14 mm Druck bei 196—199° siedete; Schmp. 22—23°.

[1]) Ann. Chem. 102, 220 (1857).

Molekulargewichtsbestimmung in Benzol; Gefriermethode (Serienbestimmung)

Benzol[1])	Ester[1])	Prozentgehalt	Δt	M
21,92	0,0636	0,29	0,0525	283
21,92	0,1958	0,73	0,137	273
21,92	0,3192	1,46	0,2665	280
21,92	0,5875	2,69	0,4875	282
21,92	0,9197	4,20	0,7565	284

Molekulargewichtsbestimmung in Acetophenon; Gefriermethode (Serienbestimmung)

Acetophenon	Ester	Prozentgehalt	Δt	M
24,73	0,0473	0,19	0,0385	281
24,73	0,1058	0,43	0,092	263
24,73	0,3254	1,32	0,2665	279
24,73	1,2323	4,98	0,922	305

$C_{18}H_{36}O_2 = 284$

2. Stearinsäureäthylester, $CH_3(CH_2)_{16}COOC_2H_5$

Die Darstellung dieses Esters erfolgte nach Holzmann[2]) durch Einleiten von Chlorwasserstoff am Rückflußkühler in eine Lösung von 20 g Stearinsäure in 100 g absolutem Alkohol. Aufgefangen wurde eine Fraktion, die bei 10 mm Druck bei 199—201° siedete. Das erstarrte Destillat schmolz anfänglich bei 30°; der Schmelzpunkt der Substanz stieg beim längeren Liegen auf 32,5—33,3°. Die Verseifungszahl betrug 178,5 statt 179,7.

Molekulargewichtsbestimmung in Benzol; Gefriermethode (Serienbestimmung)

Benzol	Ester	Prozentgehalt	Δt	M
21,84	0,0387	0,17	0,0325	279
21,84	0,1674	0,77	0,138	284
21,84	0,3100	1,42	0,249	292
21,84	1,0564	4,83	0,824	301

[1]) Die Lösungsmittelmengen und die Mengen der gelösten Substanzen sind stets in Grammen angegeben.

[2]) Arch. d. Pharm. **236**, 440 (1898).

Molekulargewichtsbestimmung in Benzol; Siedemethode (Einzelbestimmungen)

Benzol	Ester	Prozentgehalt	Δt	M
17,62	0,3553	2,02	0,186	288
17,62	0,4825	2,74	0,229	307
17,62	0,6473	3,67	0,325	291
17,62	0,6955	3,94	0,340	298
17,62	0,8050	4,57	0,411	286

Molekulargewichtsbestimmung in Acetophenon; Gefriermethode (Serienbestimmung)

Acetophenon	Ester	Prozentgehalt	Δt	M
24,73	0,0473	0,19	0,0385	281
24,73	0,1058	0,43	0,092	263
24,73	0,3254	1,32	0,2665	279
24,73	1,2323	4,98	0,922	305

$C_{20}H_{40}O_2 = 312$

3. Benzoesäurecetylester, $C_6H_5.COO(CH_2)_{15}CH_3$

Wir erhielten diesen Ester[1]) durch Erwärmen von 20 g Cetylalkohol mit 12,5 g Benzoylchlorid, bis die HCl-Entwicklung beendet war. Der rohe Ester wurde mit Benzoylchlorid nachbehandelt und dann mehrfach im Vakuum destilliert. Der reine Ester siedete unter 15 mm Druck bei 260—262° und schmolz nach dem Erstarren bei 28—30° (Schmelzpunkt nach Becker 30°).

Molekulargewichtsbestimmung in Benzol; Siedemethode (Einzelbestimmungen)

Benzol	Ester	Prozentgehalt	Δt	M
17,62	0,5814	3,30	0,259	327
17,62	0,8399	4,76	0,382	321

Molekulargewichtsbestimmung in Cyclohexanon; Siedemethode

Cyclohexanon	Ester	Prozentgehalt	Δt	M
18,73	0,5850	3,12	0,361	343

$C_{23}H_{38}O_2 = 346$

[1]) Vgl. G. Becker, Ann. Chem. **102**, 221 (1857).

4. Bernsteinsäurediäthylester, $C_2H_4(COOC_2H_5)_2$

Der auf die übliche Weise dargestellte Ester zeigte bei 24 mm Druck den Sdp. 113°. Für die Verseifungszahl wurden die Werte 648,1 und 647,2 gefunden; theoretischer Wert 644,5.

Molekulargewichtsbestimmung in Benzol; Gefriermethode (Serienbestimmung)

Benzol	Ester	Prozentgehalt	Δt	M
25,11	0,0772	0,31	0,095	165
25,11	0,2333	0,93	0,288	165
25,11	0,6576	2,62	0,786	171
25,11	1,3107	5,20	1,569	170

$C_8H_{14}O_4 = 174$

5. Bernsteinsäuredicetylester, $C_2H_4(COO(CH_2)_{15}CH_3)_2$

Die Darstellung dieses Esters erfolgte nach R. Meyer und K. Marx[1]) durch Umsatz von Succinylchlorid mit Natriumcetylat. Der Schmelzpunkt unseres Esters lag nach viermaligem Umkrystallisieren bei 53—55,5° (nach R. Meyer und K. Marx liegt er 2° höher).

Molekulargewichtsbestimmung in Benzol; Gefriermethode (Serienbestimmung)

Benzol	Ester	Prozentgehalt	Δt	M
26,68	0,1486	0,56	0,054	528
26,68	0,2714	1,02	0,095	548
26,68	0,6206	2,32	0,214	557
26,68	0,9179	3,44	0,318	554

$C_{36}H_{70}O_4 = 566$

6. Tricarballylsäuretriäthylester, $C_3H_5(COOC_2H_5)_3$

Man erhält diesen Ester nach Simpson[2]) durch Sättigen einer Alkohollösung von Tricarballylsäure mit Chlorwasserstoff. Reinigung des rohen Esters durch fraktionierte Destillation im Vakuum. Unser Ester siedete unter 15 mm Druck konstant bei 174°. Zur Darstellung der Tricarballylsäure wurde Zitronensäure zunächst in Aconitsäure (Schmp. 186°) über-

[1]) Ber. **41**, 2462 (1908).

[2]) Proc. Roy. Soc. **14**, 77; Ann. Chem. **136**, 273 (1865).

geführt und diese dann mit Natriumamalgam reduziert[1]) (Schmelzpunkt der Tricarballylsäure 160—162°).

Molekulargewichtsbestimmung in Benzol; Gefriermethode (Serienbestimmung)

Benzol	Ester	Prozentgehalt	Δt	M
24,77	0,0813	0,33	0,069	244
24,77	0,2478	1,00	0,200	256
24,77	0,5014	2,02	0,402	258
24,77	1,1208	4,88	0,888	261

Molekulargewichtsbestimmung in Acetophenon; Gefriermethode (Serienbestimmung)

Acetophenon	Ester	Prozentgehalt	Δt	M
24,7	0,0680	0,27	0,066	236
24,7	0,2236	0,90	0,209	245
24,7	0,6358	2,59	0,567	256

$C_9H_{20}O_6 = 260$

7. Tricarballylsäuretricetylester, $C_3H_5(COO(CH_2)_{15}CH_3)_3$

a) Man löst 30 g Cetylalkohol in absolutem Äther, gibt 2,9 g Natrium hinzu und erwärmt so lange auf dem Wasserbad am Steigrohr bei Abschluß von Luftfeuchtigkeit, bis alles Natrium gelöst ist, dann dampft man den Äther ab und fügt zu dem gebildeten Natriumcetylat (weiße, blättrige Masse) 10 g Tricarballylsäurechlorid (erhalten aus der Säure mit PCl_5; Sdp. = 141—145° bei 14 mm Druck). Die Reaktion setzt sofort ein; durch Erhitzen auf dem Wasserbad ist sie in etwa 3 Stunden beendet. Man löst das Reaktionsprodukt in Äther, wäscht die ätherische Lösung mit Wasser, gibt zur guten Trennung der Schichten ein wenig Salzsäure hinzu, hebt die tiefbraune ätherische Schicht ab und wäscht sie mehrfach mit 10prozent. wäßriger Soda, dann wieder mit Wasser, dem man etwas HCl zufügt. Nach dem Trocknen über Chlorcalcium und Abdestillieren des Äthers hinterbleibt eine feste Masse, die aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert wird. Der reine Ester bildet eine schwach gelbliche, fein-

[1]) Emery, Ber. 22, 2920 (1889).

körnige Substanz von fettartiger Konsistenz, welche bei 46,5° auftaut und bei 52° klar durchgeschmolzen ist. Die erstarrte Schmelze zeigt den scharfen Schmp. 46°.

1,1060 g Ester verbrauchten bei der Verseifung eine Alkalimenge, die 7,44 ccm $^1/_2$ n-HCl (Faktor 1,039) entspricht.

Ber. V. Z. 198,3 Gef. V. Z. 195,9

Für einen Tricarballylsäuredicetylester würde sich eine Verseifungszahl von 269,5 berechnen.

b) Man bringt 10 g Cetylalkohol und 2,4 g Tricarballylsäure nebst einigen Stückchen Ton in einen Rundkolben von 200 ccm Inhalt, der ein eingeschliffenes Steigrohr und einen seitlichen Tubus besitzt, durch den ein Thermometer bis fast auf den Boden des Gefäßes geführt werden kann. Dann evakuiert man durch das mit einem $CaCl_2$-Röhrchen versehene Steigrohr bis auf 16 mm, erwärmt langsam auf 190° (bei 100° beginnt eine lebhafte Reaktion) und hält die Temperatur 2 Stunden lang konstant. Nach dem Erkalten im Vakuum hinterbleibt eine feste, weiße Masse vom Schmp. 44°. Durch mehrfaches Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man ein Produkt von rein weißer Farbe, dessen Schmelzpunkt bei 47—52° liegt. Die Ausbeute an Ester ist fast quantitativ. Bei der Bestimmung der Verseifungszahl wurde der Wert 197,6 erhalten.

Molekulargewichtsbestimmung in Benzol; Gefriermethode (Serienbestimmung)

Benzol	Ester	Prozentgehalt	Δt	M
21,04	0,0592	0,28	0,0168	858
21,04	0,1873	0,89	0,0533	855
21,04	0,3416	1,62	0,0988	841
21,04	0,5155	2,46	0,1471	853

Molekulargewichtsbestimmung in Acetophenon; Gefriermethode (Serienbestimmung)

Acetophenon	Ester	Prozentgehalt	Δt	M
24,73	2,2187	0,89	0,0657	761
24,73	0,3263	1,33	0,0993	751

$C_{54}H_{104}O_6 = 848$

8. Glykoldiacetat, $C_2H_4(OCOCH_3)_2$

Darstellung aus Äthylenbromid mit Kaliumacetat nach Henry[1]); Sdp. 185—186,2° bei gewöhnlichem Druck.

Molekulargewichtsbestimmung in Benzol; Gefriermethode (Serienbestimmung)

Benzol	Ester	Prozentgehalt	Δt	M
21,84	0,0900	0,41	0,169	125
21,84	0,1816	0,83	0,326	131
21,84	0,4584	2,10	0,775	139
21,84	1,0073	4,60	1,604	147

Molekulargewichtsbestimmung in Acetophenon; Gefriermethode (Serienbestimmung)

Acetophenon	Ester	Prozentgehalt	Δt	M
24,73	0,0531	0,21	0,088	138
24,73	0,1646	0,67	0,2665	141
24,73	0,3877	1,57	0,609	145
24,73	0,8928	3,62	1,355	151

$C_6H_{10}O_4 = 146$

9. Glykoldistearinat, $C_2H_4(O.CO(CH_2)_{16}CH_3)_2$

a) Darstellung nach Würtz[2]) aus Silberstearinat und Äthylenbromid. Umkrystallisieren des Rohproduktes aus Alkohol. Silberglänzende Krystalle vom Schmp. 77°. Verseifungszahl ber. 188,7; gef. 189,4.

b) Umsatz von Glykol mit Stearylchlorid.[3]) Zur Darstellung des Säurechlorids kocht man 80 g Stearinsäure 3 Stdn. lang auf dem Wasserbad am Rückflußkühler mit 180 g Thionylchlorid (gereinigt durch fraktionierte Destillation), destilliert das überschüssige Thionylchlorid im Kohlendioxydstrom bei gewöhnlichem Druck, dann im Vakuum ab, und fraktioniert das rohe Stearylchlorid im Vakuum. Farblose Flüssigkeit vom Sdp. = 209° bei 15 mm Druck. Ausbeute 55 g. — 7 g Stearylchlorid und 0,75 g Glykol werden in einer Porzellanschale allmählich bis auf 180° erhitzt (bei 140° beginnt die HCl-

[1]) Chem. Zentralbl. **1907**, I, 1314.
[2]) Ann. chim. (3) **55**, 436 (1859).
[3]) Privatmitteilung von A. Grün.

Abspaltung). Es hinterbleibt eine spröde, farblose Masse, die durch fraktionierte Krystallisation aus Äther gereinigt wird. Schmelzpunkt des reinen Esters 75—76,5°; keine Depression mit dem nach a) hergestellten Ester.

Molekulargewichtsbestimmung in Benzol; Siedemethode (Serienbestimmung)

Benzol	Ester	Prozentgehalt	Δt	M
17,62	0,1090	0,62	0,032	497
17,62	0,2517	1,43	0,070	524
17,62	0,4018	2,28	0,1105	530
17,62	0,6327	3,59	0,1735	532

Molekulargewichtsbestimmung in Nitromethan; Siedemethode (Einzelbestimmungen)

Nitromethan	Ester	Prozentgehalt	Δt	M
22,65	0,3202	1,43	0,053	496
22,65	0,3810	1,68	0,064	489
22,65	0,4761	2,10	0,068	575
22,65	0,5788	2,55	0,082	580

$C_{38}H_{74}O_4 = 594$

10. Triacetin, $C_3H_5(O.COCH_3)_3$

Darstellung nach J. B. Senderens und J. Aboulenc[1]) aus entwässertem Glycerin und Eisessig unter Zusatz von Schwefelsäure. Durch Rektifizieren des Rohesters im Vakuum erhielten wir zwei Hauptfraktionen:

I. $Sdp._{17} = 144—146°$; II. $Sdp._{17} = 146—148°$

Die Verseifungszahl von Fraktion I war 756,1, von Fraktion II 766,1. Da der theoretische Wert 771,8 ist, so war die Fraktion II für unsere Zwecke genügend rein.

Molekulargewichtsbestimmung in Benzol; Gefriermethode (Serienbestimmung)

Benzol	Ester	Prozentgehalt	Δt	M
21,83	0,1624	0,74	0,189	201
21,83	0,4862	2,22	0,540	211
21,83	0,9500	4,35	0,981	227

[1]) Chem. Zentralbl. **1914**, I, 1334.

Molekulargewichtsbestimmung in Acetophenon; Gefriermethode (Serienbestimmung)

Acetophenon	Ester	Prozentgehalt	Δt	M
24,73	0,0545	0,22	0,0575	217
24,73	0,1825	0,74	0,196	213
24,73	0,4630	1,87	0,481	220

$C_9H_{14}O_6 = 218$

11. Tristearin, $C_3H_5(O.CO(CH_2)_{16}CH_3)_3$

Die Darstellung geschah im Prinzip nach Bellucci und Bachilli.[1]) Die Apparatur vgl. beim Verfahren b) der Darstellung des Tricarballylsäuretricetylesters. Man bringt in den Kolben 32 g Stearinsäure und 3,4 g Glycerin, evakuiert, erhitzt bei 16 mm Druck 3 Stunden lang auf 180°, bringt dann allmählich (in 2—3 Stunden) die Temperatur des Reaktionsgemisches auf 250° und hält diese Temperatur 3 Stunden lang konstant. Aufarbeiten wie üblich. Nach mehrfachem Umkrystallisieren aus Äther (zuerst unter Zusatz von etwas Kalk, um den Rest freier Säure zu binden) bildet der Ester blendend weiße Krystalle vom Schmp. 71—71,5°. Verseifungszahl: ber. 188,9; gef. 186,8.

Molekulargewichtsbestimmung in Benzol; Siedemethode (Einzelbestimmungen)

Benzol	Ester	Prozentgehalt	Δt	M
17,62	0,4324	2,45	0,082	769
17,62	0,6819	3,87	1,131	759
17,62	0,9594	5,43	0,181	773

Molekulargewichtsbestimmung in Cyclohexanon; Siedemethode (Einzelbestimmungen)

Cyclohexanon	Ester	Prozentgehalt	Δt	M
18,73	0,4729	2,52	0,113	885
18,73	0,7173	3,83	0,172	882

[1]) Gazz. chim. ital. **42**, II, 290 (1912).

Molekulargewichtsbestimmung in Aceton; Siedemethode (Einzelbestimmungen)

Aceton	Ester	Prozentgehalt	Δt	M
15,79	0,5322	3,37	0,057	1020
15,79	0,6791	4,30	0,075	986
15,79	0,9358	5,93	0,102	999
15,79	1,2115	7,68	0,118	1120

$C_{57}H_{110}O_6 = 891$

12. α,α'-Distearin, $C_3H_5(OH)(O.CO(CH_2)_{16}CH_3)_2$

Zur Darstellung dieses Esters führt man zunächst α-Jodhydrin nach Grün und Wohl[1]) mit Stearylchlorid und Pyridin in Chloroformlösung in α,β-Distearyl-α'-jodhydrin über, das nach dem Umkrystallisieren aus Äther + Methylalkohol bei 55—55,5° schmilzt, und behandelt diese Verbindung auf folgende Weise mit feuchtem Silberoxyd: Man gibt nach Grün (Privatmitteilung) in einen Mörser, den man im Luftbad auf 100° erhitzt hat, 16,6 g Distearyljodhydrin und 4,4 g feuchtes Silberoxyd und hält die Temperatur 40 Minuten lang unter stetem Umrühren auf 100°. Aus dem erhaltenen Reaktionsprodukt wird der Ester mit Äther ausgezogen und dann mehrfach aus Äther umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt des so dargestellten α,α'-Distearins, welches sich also unter Umlagerung bildet, lag bei 78,5—79,1°; Grün gibt den Schmp. zu 78,7—79,0° an.

Molekulargewichtsbestimmung in Benzol; Siedemethode (Serienbestimmung)

Benzol	Ester	Prozentgehalt	Δt	M
17,62	0,2788	1,58	0,073	557
17,62	0,6223	3,53	0,159	571
17,62	1,2214	6,93	0,321	555

Molekulargewichtsbestimmung in Aceton; Siedemethode (Einzelbestimmungen)

Aceton	Ester	Prozentgehalt	Δt	M
15,79	0,4270	2,70	0,067	694
15,79	0,6021	3,81	0,0985	666
15,79	1,0651	6,75	0,171	678

[1]) Wohl, Dissertation. Nürnberg, Verlag Rottner u. Keller 1927.

Molekulargewichtsbestimmung in Nitromethan; Siedemethode (Einzelbestimmungen)

Nitro-methan	Ester	Prozent-gehalt	Δt	M
22,65	0,5157	2,28	0,062	683
22,65	0,5909	2,61	0,061	795
22,65	0,8819	3,89	0,087	832

$C_{39}H_{76}O_5 = 625$

Bonn, Chemisches Institut. Februar 1933.

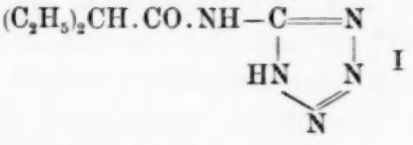
Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Heidelberg

Über Säureabkömmlinge des Aminotetrazols

Von **R. Stollé** und **O. Roser**

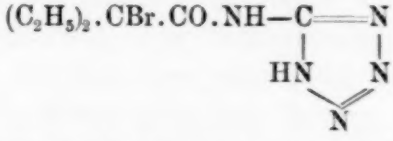
(Eingegangen am 31. Januar 1933)

Da gewisse Säureabkömmlinge des Amino-5-tetrazols wegen ihrer Ungiftigkeit und der andererseits großen Wasserlöslichkeit der Alkalisalze therapeutisch wertvolle Eigenschaften zeigen könnten, wurden Diäthylacetylamino-5-tetrazol (I),

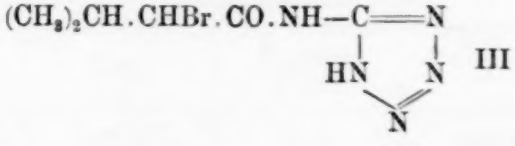


I

Diäthylbromacetylamino-5-tetrazol (II),



und α-Bromisovalerianylamino-5-tetrazol (III)

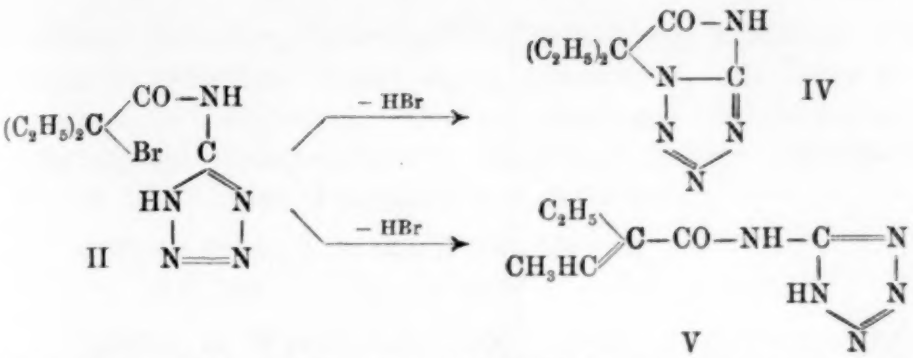


III

dargestellt.

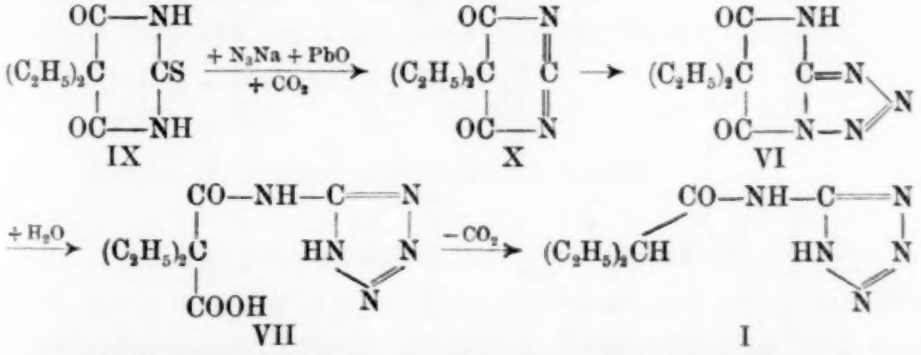
Diäthylbromacetylamino-5-tetrazol (II) durch Erhitzen der allerdings nicht rein erhaltenen Silberverbindung oder des Natriumsalzes zu einer ringförmigen Verbindung (IV) zu kondensieren, gelang nicht, da unter Abspaltung von HBr bzw. NaBr α-Äthyl-Crotonylamino-5-tetrazol entstand (V).

Versuche, durch Kondensation von Diäthylmalonylchlorid mit Amino-5-tetrazol zu einem Doppelring (VI) zu gelangen, führten auch in Gegenwart von Pyridin, wohl wegen der sauren Eigenschaften der im Tetrazolring stehenden Iminogruppe, nicht



zum Ziel. Es wurde nur Diäthylmalon-tetrazolyl-5-amidsäure (VII) bzw. Diäthylacetylamino-5-tetrazol (I) oder Diäthylmalondi-tetrazolyl-5-amid (VIII) (bei Kondensation in siedendem Pyridin), gewonnen (vgl. Formel nächste Seite).

Die Einwirkung von Natriumazid in Gegenwart von Bleioxyd im Kohlensäurestrom auf Thioveronal (IX), wobei mit der Anlagerung von Stickstoffwasserstoffsäure an eine durch Abspaltung von Schwefelwasserstoff entstandene, ungesättigte Verbindung (X) zu rechnen war, führte wieder nur zum Diäthylacetylamino-5-tetrazol (I), wobei offenbar nach dem erwarteten Reaktionsverlauf unter Spaltung, wiederum durch den sauren Charakter der im Tetrazolring stehenden NH-Gruppe verursacht, dann Abspaltung von Kohlensäure eintritt.

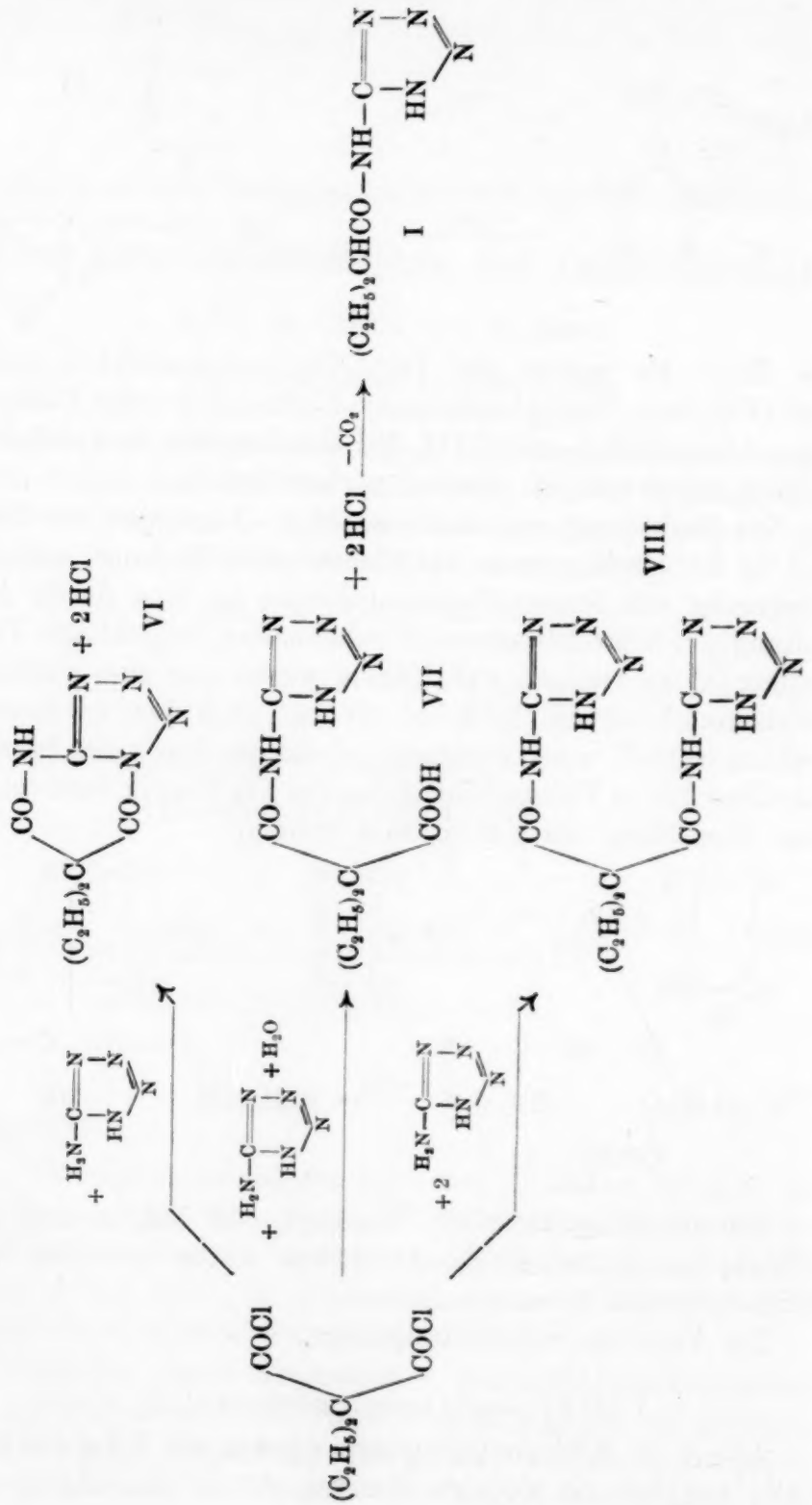


Bei der Einwirkung von Bleioxyd und Natriumazid auf 2-Thiohydantoin im Kohlensäurestrom wurde zunächst nur Amino-5-tetrazol herausgearbeitet.

Die Versuche werden fortgesetzt.

Diäthylacetyl-aminotetrazol (I)

4,25 g (50 MM) Aminotetrazol wurden mit 7,8 g (60 MM) Diäthylacetylchlorid mehrere Stunden bis zur Beendigung der



zunächst lebhaften Chlorwasserstoffentwicklung erwärmt. Die zusammengebackene Masse wurde pulverisiert, mit Äther angerieben und abgesaugt. Der aus Methanol oder 50 prozent. Äthylalkohol umkrystallisierte Rückstand lieferte Nädelchen, die bei 238° unter Gasentwicklung schmelzen.

2,190 mg Subst.: 0,716 ccm N (19°, 756 mm).

$C_7H_{13}ON$ Ber. N 38,25 Gef. N 38,02

Schwer in Wasser und Äther, leicht in heißem Äthylalkohol löslich.

Die alkoholische Lösung gibt mit alkoholischer Silbernitratlösung einen weißen, auf Zusatz einiger Tropfen Salpetersäure nicht in Lösung gehenden Niederschlag. Die wäßrige und alkoholische Lösung reagiert sauer und läßt sich, zunächst in Methanol gelöst, mit n/10-KOH (Phenolphthalein) titrieren.

0,2076 g Subst. verbrauchen 11,59 ccm n/10-KOH. Ber. 11,34 ccm.

Diäthylacetyl-aminotetrazol-natrium

Eine Lösung von Diäthylacetyl-aminotetrazol in Methylalkohol wurde mit Natronlauge (Tüpfelprobe!) neutralisiert und auf dem Wasserbad zur Trockne gebracht. Der Rückstand stellt, aus wenig absolutem Alkohol umkrystallisiert, ein Krystallpulver dar, das bei 285° unter Gasentwicklung schmilzt.

0,1048 g Subst.: 0,0346 g Na_2SO_4.

$C_7H_{12}ON_5Na$ Ber. Na 11,21 Gef. Na 10,7

Leicht in Wasser und Alkohol löslich.

Diäthylbromacetylamino-5-tetrazol (II)

8,4 g (100 MM) Amino-5-tetrazol wurde mit 25,5 g (100 MM) Diäthylbromacetylbromid möglichst innig verrieben und nach mehrstündigem Stehen unter Ausschluß von Feuchtigkeit vorsichtig in einem Wasserbad nach und nach auf 90° einige Stunden erwärmt.

(Wurde sofort und schnell auf höhere Temperatur erhitzt, so trat lebhafte Verpuffung ein).

Das Reaktionsprodukt wurde gepulvert, mit Äther angerieben und aus 50 prozent. Methanol umkrystallisiert. Ausbeute etwa 70%.

2,400 mg Subst.: 0,545 ccm N (22°, 768 mm). — 0,1446 g Subst.. 0,1046 g AgBr.

$C_7H_{12}ON_5Br$	Ber.	N 26,71	Br 30,54
	Gef.	„ 26,55	„ 30,78

Schwer in Wasser, mäßig in Äther, leicht in Alkohol löslich. Die alkoholische Lösung reagiert sauer und wurde mit n/10-KOH (Phenolphthalein) titriert.

0,4340 g Subst. verbrauchten 17,03 ccm n/10-KCH. Ber. 16,63 ccm.

Diäthylbromacetylamino-5-tetrazolnatrium

Die wäßrig-alkoholische Lösung von Diäthylbromacetylamino-5-tetrazol wurde mit 2 n-Natronlauge genau neutralisiert (Phenolphthalein, Tüpfelprobe) und im Vakuum bei möglichst niedriger Temperatur zur Trockne gebracht. Der mit Äther ausgewaschene, nicht umkrystallisierte Rückstand schmilzt unscharf bei 191°.

0,2635 g Subst.: 0,662 g Na_2SO_4.

$C_7H_{11}ON_5BrNa$	Ber.	Na 8,10	Gef. Na 8,14

Leicht in Wasser und Alkohol, nicht in Äther, Essigester, Aceton löslich.

α-Äthylcrotonylamino-5-tetrazol (V)

3 g Diäthylbromacetylamino-5-tetrazol wurden mit 3 g Dimethylanilin etwa 4 Stunden auf 140° erwärmt. Die zunächst farblose Lösung erstarrte beim Erwärmen zu einem tiefblau gefärbten Kuchen. Das erkaltete Reaktionsprodukt wurde mit Äther angerieben und abgesaugt. Die nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus 50-prozent. Methanol erhaltenen farblosen Nädelchen schmelzen bei 240° unter Gasentwicklung. Ausbeute fast quantitativ.

2,110 mg Subst.: 0,720 ccm N (23°, 751 mm).

$C_7H_{11}ON_5$	Ber.	N 38,67	Gef. N 38,90

Schwer selbst in heißem Wasser, mäßig in Äther, leicht in heißem Alkohol löslich. Die wäßrige Lösung reagiert sauer und entfärbt Kaliumpermanganatlösung. Die alkoholische Lösung gibt mit alkoholischer Silbernitratlösung einen flockigen Niederschlag, löslich im Überschuß von alkoholischem Ammoniak.

α-Äthylcrotonylamino-5-tetrazol wurde auch durch mehrstündiges Erhitzen von Diäthylbromacetylamino-5-tetrazolnatrium

auf 150°, Ausziehen mit Wasser und Umkrystallisation des Rückstandes aus 50prozent. Methanol erhalten.

α-Bromisovalerianylamino-5-tetrazol (III)

Das zunächst in der Kälte hergestellte, gleichmolekulare Gemisch von Amino-5-tetrazol und α-Bromisovalerianylbromid wurde nach längerem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur langsam (innerhalb mehrerer Stunden) auf etwa 90° erwärmt, da bei schnellem Erhitzen leicht Verpuffung eintritt. Die gelb gefärbte Reaktionsmasse wurde pulverisiert, mit Äther und verdünnter Salzsäure gewaschen; die durch Umkrystallisieren des Rückstandes aus Wasser oder Alkohol gewonnenen Nädelchen schmelzen bei 205° unter Gasentwicklung. Ausbeute etwa 40%.

0,1044 g Subst.: 0,0794 g $AgNO_3$. — 4,168 mg Subst.: 1,017 ccm N (22°, 763 mm). — 0,1080 g Subst. verbrauchten 4,47 ccm n/10-KOH.

$C_6H_{10}ON_5Br$	Ber. N 28,22	Br 32,25	KOH 4,35
	Gef. „ 28,34	„ 32,36	„ 4,47

Leicht in der Hitze, schwer in der Kälte in Wasser, mäßig in Äther, leicht in Alkohol löslich; löst sich spielend in Soda und Alkalien. Die Lösung in wenig Ammoniak gibt mit Silbernitratlösung einen weißen, flockigen, im Überschuß von Ammoniak löslichen Niederschlag.

Das durch Neutralisation einer methylalkoholischen Lösung von α-Bromisovalerianylamino-5-tetrazol und Eindampfen im Vakuum erhaltene Natriumsalz schmilzt unscharf bei etwa 100°.

0,1354 g Subst.: 0,0342 g Na_2SO_4.

$C_6H_9ON_5BrNa$	Ber. Na 8,52	Gef. Na 8,20

Sehr leicht in Wasser, Methanol, Äthylalkohol, nicht in Äther löslich.

Diäthylmalon-tetrazolyl-5-amidsäure (VII)

wurde bei der Einwirkung von 2 Molekülen Amino-5-tetrazol auf 1 Mol Malonylchlorid in der Kälte erhalten. Zu dem eisgekühlten Gemisch von 8,5 g (100 MM) Aminotetrazol mit 5 ccm trockenem Pyridin wurden 8,8 g Diäthylmalonylchlorid getropft. Die Mischung blieb zunächst einige Stunden in der Kälte und dann einige Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Der beim Abdampfen des Pyridins verbleibende Rück-

stand wurde mit verdünnter Salzsäure versetzt; der flockige Niederschlag stellt, vorsichtig[1]) aus Eisessig umkrystallisiert, ein weißes Krystallpulver dar, das bei schnellem Erhitzen bei 188° schmilzt, um nach und nach fest zu werden und bei 225° wieder zu schmelzen.

3,400 mg Subst.: 0,892 ccm N (20°, 773 mm). — 0,0546 g Subst. verbrauchten 4,77 ccm n/10-KOH.

$C_8H_{12}O_2N_5$	Ber.	N 30,84	KOH	4,81
	Gef.	„ 31,08	„	4,77

Löslich in Wasser, mäßig in Äther, leicht in Alkohol und Alkalien, nicht in Säuren.

Das durch Abspaltung von Kohlendioxyd beim Erhitzen auf 175° erhaltene Produkt stimmt, aus Wasser umkrystallisiert, in Eigenschaften, Schmp. 237°, auch dem einer Mischprobe, mit Diäthylacetylamino-5-tetrazol[2]) überein.

Diäthylmalon-di-(tetrazolyl-5)-amid (VIII)

Wurde Diäthylmalonylchlorid zu der doppelt molekularen Menge Aminotetrazol in trockenem Pyridin gegeben, das Gemisch noch einige Zeit erhitzt, dann im Vakuum zur Trockne gebracht, so ließ sich aus dem schmierigen Rückstand nach Anreiben mit Salzsäure ein weißes Pulver gewinnen, das aus viel Eisessig umkrystallisiert, Nädelchen vom Schmp. 287° darstellt.

Die Stickstoffbestimmungen ergaben, ebenso wie die Titrationen, für Diäthylmalon-di-tetrazolyl-5-amid nicht genau stimmende Werte, was wohl auf eine geringe Verunreinigung mit Diäthylmalon-tetrazolyl-5-amidsäure zurückzuführen ist.

0,685, 1,245 mg Subst.: 0,237, 0,486 ccm N (16, 17°, 751 mm). — 0,116, 0,1228 g Subst. verbrauchen 8,21, 8,44 ccm n/10-KOH.

$C_9H_{14}O_2N_{10}$	Ber.	N 47,61	n/10-KOH	7,93, 8,35
	Gef.	„ 46,52, 46,46	„	8,21, 8,44

Schwer in Wasser, kaum im Äther, wenig, selbst in der Hitze, in Alkohol löslich.

Die sauer reagierenden, wäßrigen und alkoholischen Lösungen geben mit Silbernitratlösung einen, in Salpetersäure schwer löslichen Niederschlag.

---

[1]) Es hat leicht Abspaltung von CO_2 statt.

[2]) Dies. Journ. [2] **136**, 314 (1933).